

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

CARLOS DE JESUS DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA
CASCA DE OVO E GLICERINA BRUTA COMO CATALISADOR NA
SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEOS RESIDUAIS**

PALOTINA

2018

CARLOS DE JESUS DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA
CASCA DE OVO E GLICERINA BRUTA COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE
BODIESEL DE ÓLEOS RESIDUAIS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, no Curso de Pós-Graduação em Bioenergia, Setor Palotina, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Joel Gustavo Teleken

Coorientador: Prof. Dr. Helton José Alves

PALOTINA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

O48 Oliveira, Carlos de Jesus de
Estudo da eficiência do digliceróxido de cálcio a partir da casca de ovo e glicerina bruta como catalisador na síntese de biodiesel de óleos residuais / Carlos de Jesus de Oliveira.
-- Palotina, 2018
95f.

Orientador: Joel Gustavo Teleken
Coorientador: Helton José Alves
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Bioenergia.

1. Catalise heterogênea . 2. Digliceróxido . 3. Glicerolato.
4. Casca de ovo. I. Teleken, Joel Gustavo. II. Alves, Helton José.
III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 620.91



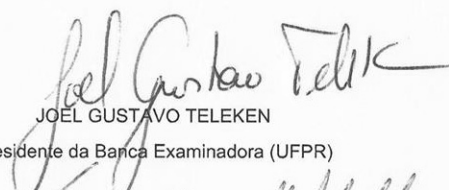
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA

TERMO DE APROVAÇÃO

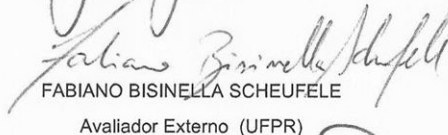
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **CARLOS DE JESUS DE OLIVEIRA** intitulada: **ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA CASCA DE OVO E GLICERINA BRUTA COMO CATALISADOR NA SÍNTESE DE BIODIESEL DE ÓLEOS RESIDUAIS**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

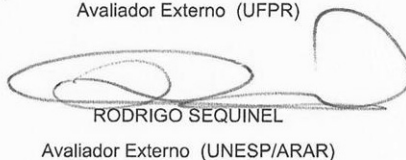
Palotina, 07 de Março de 2018.



JOEL GUSTAVO TELEKEN
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



FABIANO BISINELLA SCHEUFELE
Avaliador Externo (UFPR)



RODRIGO SEQUINEL
Avaliador Externo (UNESP/ARAR)

*Dedico primeiramente e especialmente a meus pais Galdino e Maria Eduarda, os
quais me ensinaram a nunca desistir de minhas metas.*

AGRADECIMENTO

Principalmente agradeço a Deus pelo dom da vida, bênção e proteção.

Ao meu orientador professor Dr. Joel Gustavo Teleken pelas orientações, apoio, e oportunidade.

Ao meu co-orientador Dr. Helton José Alves pelo ensinamentos, orientação e apoio.

A Paula Barboza, pela amizade e ajuda na realização da parte experimental da pesquisa.

Aos meus irmãos, em especial Edson de Jesus pelo apoio em todas as horas.

Aos amigos, do Laboratório de Produção de Biocombustíveis – LPB, Eveline Trindade, Thompson Weiser, Paulo Cremonez, e Fernando Giraldes, os quais foram de extrema importância para a realização deste trabalho.

Ao meus amigos de faculdade e para o resto da vida, Michael Feroldi, Rodolfo Schaffner, André L. Canan, Gisele Kerber e Jane Buzanello.

Aos colegas do LabCatProBio em especial a Lázaro Gasparrini, Carine Schwengber prof. Mabel Arantes.

A minha amiga Daniela Antunes por me dar forças e me ouvir sempre que precisei.

A Jéssica Fávero R. Zart pelas inúmeras ajudas na confecção desse trabalho.

A Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina, pela disponibilização de estrutura para realização do mestrado.

À Capes, pelo auxílio financeiro.

“A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para isso: para que eu não deixe de caminhar.”

(Eduardo Galeano).

RESUMO

A principal rota industrial de produção do biodiesel, a transesterificação em meio homogêneo, apresenta inúmeros problemas entre eles: Um grande volume de água residuária gerado, elevado custo do catalisador geralmente associado a sua não reutilização. Dessa forma, a busca por catalisadores de baixo custo, eficientes, reutilizáveis e mais benéficos ao meio ambiente torna-se imprescindível. Dentre os catalisadores atualmente pesquisados, heterogêneos vêm se destacando por apresentarem, elevada reatividade, facilidade na separação, e reuso com ou sem reativação. Atualmente inúmeros catalisadores vêm sendo investigados, dentre eles os compostos de cálcio (óxido, hidróxido, alcóxidos e digliceróxido). Na época atual, há inúmeras pesquisas literárias empregando óxido, alcóxido e hidróxido de cálcio como catalisador. No entanto, pesquisas enfatizando o uso digliceróxido de cálcio (DGCa) como catalisador para a produção de biodiesel é escasso. O DGCa é um composto sólido resultante da interação entre o óxido de cálcio (CaO), glicerina e metanol durante a reação de transesterificação, porém, tal molécula pode ser sintetizada em meio externo a transesterificação através do processo de impregnação. O DGCa é cataliticamente mais eficiente, estável, e mais tolerante a exposição ao ar atmosférico, quando comparado ao CaO. O presente trabalho avaliou o desempenho do DGCa proveniente da glicerina pura (DGCa/PA) e da glicerina bruta (coproduto da reação da transesterificação catalisada pelo DGCa/PA) a partir da reação de impregnação úmida juntamente com o óxido de cálcio proveniente da casca de ovo e metanol como catalisadores heterogêneos para as sínteses de biodiesel de óleo de soja residual em diferentes concentrações mássica (15, 5, 3 e 1%). Todas reações tiveram parâmetros reacionais fixos: 120 g de óleo (densidade 914,3 kg/m³, teor de água de 625 mg/kg), razão molar álcool / óleo 6:1, temperatura de 63 ± 1°C a uma agitação de 100 rpm e duração de 180 min⁻¹. Observou-se que o DGCa/PA e o DGCa/Br apresentaram morfologias semelhantes e elevada atividade catalítica. Os teores médios de ésteres presentes nas misturas produzidas variaram de 97,39 - 91,65%, tendo o DGCa/PA como catalisador e de 96,13 - 92,96% utilizando o DGCa/Br nas concentrações estudadas. Os reusos dos catalisadores nas mesmas condições reacionais por 3 ciclos sem reativação dos sítios ativos utilizando uma fonte lipídica com um teor de água 15% superior (754 mg/kg, densidade 921,0 kg/m³), apresentaram uma elevação no percentual de éster das misturas quando comparado ao material lipídico com menor teor de água. O maior teor de éster foi observado na reação tendo o DGCa/Br (99,22%) contra 97,85% DGCa/PA. Em contrapartida, o DGCa/PA apresentou menor perda no processo de lixiviação nos períodos de 1,2,3,5 e 6 h, e maior estabilidade catalítica durante os 3 reusos quando comparado com o DGCa/Br. Tais resultados indicam que a produção e utilização do DGCa/PA e DGCa/Br foi eficiente, devido aos elevados teores de éster obtidos em condições reacionais brandas. Além de contribuir para remediação de 3 passivos ambientais a casca de ovo, glicerina bruta e os óleos residuais de fritura.

Palavras-chaves: Catalise heterogênea. Digliceróxido. Gliceróxido. Glicerolato. Casca de ovo.

ABSTRACT

The main industrial route of biodiesel production, the transesterification in homogeneous medium, presents numerous problems between them: the large volume of wastewater generated, high cost of catalyst used, associated to its new reuse. In his way, the search for catalysts for the production of biodiesel from low-cost, efficient, reusable and more beneficial to the environment becomes essential. Among the catalysts currently researched, the heterogeneous have been highlighting for presenting, high reactivity, ease of separation, and reuse with or without reactivation. Currently countless of catalysts have been investigated, including calcium compounds (oxide, hydroxide, alkoxy, and diglyceroxide). In modern times, there are countless literary research oxide, calcium hydroxide and alkoxy catalyst. However, emphasizing the use of calcium diglyceroxide (CaDG) as a catalyst for biodiesel production is scarce. The CaDG is a solid compound resulting from the interaction between calcium oxide (CaO), glycerin and methanol during the transesterification reaction. However, this molecule can be synthesized in external environment besides transesterification through the process of impregnation. The CaDG is catalytically more efficient, stable, and more tolerant of exposure to atmospheric air, when compared to CaO. The present study evaluated the performance of the CaDG from pure glycerine (CaDG/PA) and raw glycerine (byproduct of the transesterification reaction catalyzed by CaDG/PA) from the reaction of wet impregnation along with calcium oxide from eggshell and methanol as heterogeneous catalysts for synthesis of biodiesel from residual soybean oil in different concentrations massic (1, 3, 5 and 15%). All reactions weve conditions in fixed reaction parameters: 120 g of oil (914.3 kg/m³ density, water content of 625 mg/kg), molar ration alcohol/oil 6:1, temperature of 63 ± 1°C stirring speed of 100 rpm and duration of 180 min⁻¹. It was observed that the CaDG/PA and CaDG/Br presented similar morphologies and high catalytic activity. Average levels of esters observed in the mixtures produced ranged from 97.39 – 91.65%, having the CaDG/PA as catalyst and 96.13 – 92.96% busing the CaDG/Br at studied concentrations. The reuse of the catalysts under the same conditions by 3 cycles without reactivation of active sites using a lipid source with a 15% higher water content (754 ppm, 921.0 density kg/m³), presented a rise in the percentage of ester mixtures when compared to the lipid material with lower water content. The highest ester content was observed in reaction having the CaDG/Br (99.22%) when compared to 97.85% CaDG/PA. On the other hand, the CaDG/PA presented lower loss in the process of leaching during periods of 1, 2, 3, 5 and 6 h, and greater catalytic stability during the 3 reuse when compared with the CaDG/Br. Such results, induces that the production and use of CaDG/PA and CaDG/Br was efficient, due to the high ester content obtained under conditions of mild reaction. In addition to contributing to remediation of 3 environmental liabilities the eggshell, glycerin and the residual oils from frying.

Keywords: Heterogeneous catalyst. Calcium diglyceride. Glyceróxico. Glycerolato. Eggshell.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REAÇÃO SIMPLIFICADA DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE TRIGLICERÍDEOS	17
FIGURA 2 - COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO CATALISADOR NO DECORRER DA REAÇÃO CATALISADA E NÃO CATALISADA	20
FIGURA 3 - ESTRUTURA MOLECULAR DO TETRÂMERO DGCA COM ÁTOMOS MARCADOS.....	30
FIGURA 4 - GRÁFICO DA CINÉTICA CATALÍTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA PELO CaO	32
FIGURA 5 - POSSÍVEL MECANISMO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÓLEO VEGETAL CATALISADA PELO DGCa	34
FIGURA 6 - FLUXOGRAMA COM AS ETAPAS REALIZADAS NA PESQUISA	40
FIGURA 7 - SISTEMA REACIONAL UTILIZADO DA PRODUÇÃO DO DGCa E MISTURAS DE ÉSTERES	41
FIGURA 8 - TEOR DE ÉSTER MÉDIO DAS MISTURAS DE SINTETIZADAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DOS CATALISADORES SINTETIZADOS	48
FIGURA 9 - COMPARATIVO DA ÁREA SUPERFICIAL E DIÂMETRO DE POROS DA CASCA DE OVO, CaO, E DGCa/PA, DGCa/Br EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS.....	50
FIGURA 10 - FOTOGRAFIA DOS CATALISADORES DGCa/PA COM O DGCa/Br51	
FIGURA 11 - MICROGRAFIAS OBTIDAS A PARTIR DA CASCA DE OVO.....	55
FIGURA 12 - MICROGRAFIAS DO ÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA CASCA DE OVO	56
FIGURA 13 - MICROGRAFIAS DO DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA IMPREGNAÇÃO COM GLICERINA PURA.....	57
FIGURA 14 - MICROGRAFIAS DO DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA IMPREGNAÇÃO COM GLICERINA BRUTA.....	58
FIGURA 15 - COMPARATIVO DO PERCENTUAL LIXIVIADO DO DGCa/PA COM O DGCa/BR EM REFLUXO DE METANOL.....	59
FIGURA 16 - COMPARATIVO DO PERCENTUAL LIXIVIADO DOS CATALISADORES DGCa/PA E DGCa/Br APÓS CADA PROCESSO DE REÚSO ..	72

FIGURA 17 - MICROGRAFIAS DO DGCa/PA E DO DGCa/Br ANTES E APÓS O
PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO75

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICA DO ÓLEO RESIDUAL UTILIZADO NAS SÍNTESES DAS MISTURAS DE ÉSTERES.....	38
TABELA 2 - CARACTERÍSTICA DO ÓLEO RESIDUAL UTILIZADO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA TESTE DE REÚSO DO CATALISADOR	44
TABELA 3 - ÁREA SUPERFICIAL E DIÂMETRO DE POROS DA CASCA DE OVO, CaO E DGCa/PA E DGCa/Br.....	52
TABELA 4 - COMPARATIVO DA ÁREA DE SUPERFÍCIE DOS COMPOSTOS ESTUDADOS.....	53
TABELA 5 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR MÉDIA VIA EDS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	60
TABELA 6 - CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE ÉSTERES TENDO O DGCa/PA O DGCa/BRUTO COMO CATALISADOR.....	62
TABELA 7 - COMPARATIVO DE ALGUMAS MISTURAS DE ÉSTERES A PARTIR DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS E CATALISADORES	63
TABELA 8 - COMPARATIVO DE PESQUISAS LITERÁRIAS VISANDO PRODUÇÃO DE ÉSTER A PARTIR DO DGCA PROVENIENTE DO CaCO ₃ DE ROCHAS CALCÁRIAS E A PARTIR DO CaO DA CASCA DE OVO	67
TABELA 9 - RESULTADOS MÉDIOS DOS ENSAIOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA BÁSICA APÓS 3 CICLOS DE REÚSO.....	70
TABELA 10 - RESULTADOS MÉDIOS E COEFICIENTES DE VARIÂNCIA DO TESTE TUKEY DA CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE ÉSTERES PRODUZIDAS...	77
TABELA 11 - RESULTADOS MÉDIOS E COEFICIENTES DE VARIÂNCIA DO TESTE TUKEY DA CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DA REGENERAÇÃO DOS CATALISADORES.....	77

LISTA DE SIGLAS

MMT - Milhões de toneladas métricas

CaO - Óxido de cálcio

DGCa - Digliceróxido de cálcio

P.A - Padrão Analítico

DGCa/PA - Digliceróxido de cálcio impregnado com glicerina P.A.

DGCa/Br - Digliceróxido de cálcio impregnado com glicerina bruta

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barret-Joyer-Halenda

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV - Microscopia eletrônica de varredura

GEE - Gases de Efeito Estufa

ASTM - American Society for Testing and Materials

(EN) Normatização Europeia

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

μm - Micrômetro

rpm - Rotação por minuto

EDS - Espectrometria De Energia Dispersiva

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
2.1 GERAL	14
2.2 ESPECÍFICOS	14
3 REVISÃO DE LITERATURA	15
3.1 BIODIESEL	16
3.2 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	16
3.3 ÓLEOS DE SOJA RESIDUAIS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA O BIODIESEL	18
3.4 CATALISADORES	20
3.5 CATALISADORES HOMOGÊNEOS	21
3.6 CATALISADORES HETEROGÊNEOS	22
3.6.1 CaO como catalisador para síntese de biodiesel	23
3.6.2 Matéria-prima para síntese do CaO	25
3.6.3 Síntese do CaO	28
3.6.4 Desvantagens CaO como catalisador	28
3.7 DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO	29
3.7.1 Vantagem da utilização DGCa	32
3.7.2 Mecanismo de reação do DGCa	33
3.7.3 Síntese do DGCa	34
3.7.4 Glicerina	36
4 MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1 OBTENÇÃO E ARMAZENAMENTO DOS ÓLEOS RESIDUAIS DE FRITURA ..	38
4.2 PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA DO CATALISADOR	39
4.2.1 Obtenção do CaO a partir da casca de ovo	39
4.2.2 Produção do DGCa com glicerina pura e bruta via impregnação úmida	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DIGLICERÓXIDOS DE CÁLCIO SINTETIZADOS....	42
4.3.1 Fisissorção de N ₂	42
4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) E Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	42
4.3.3 Perda mássica do catalisador por lixiviação	43
4.4 PRODUÇÃO DA MISTURA DE ÉSTERES	43
4.4.1 Reutilização do catalisador	44

4.4.2 Purificação do biodiesel.....	45
4.4.3 Caracterização da mistura de ésteres	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1 RESULTADOS PRELIMINARES	48
5.2 PERDA MASSA DURANTE A CALCINAÇÃO.....	50
5.3 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS.....	51
5.4 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS.....	52
5.4.1 Análises de área de superfície (BET).....	52
5.4.2 Micrografia eletrônica da casca de ovo	54
5.4.3 Micrografia eletrônica do CaO a partir da casca de ovo.....	55
5.4.4 Micrografia eletrônica do DGCa/PA	56
5.4.5 Micrografia eletrônica do DGCa/Br.....	58
5.4.6 Perda mássica do catalisador por lixiviação.....	59
5.5 ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	60
5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE ÉSTERES PRODUZIDAS A PARTIR DOS CATALISADORES SINTETISADOS	61
5.6.1 Índice de acidez	62
5.6.2 Massa específica à 20°C	64
5.6.3 Teor de éster	65
5.6.4 Teor de água	67
5.6.5 Ensaio de transesterificação heterogênea com catalisador regenerado	69
5.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA	76
6 CONCLUSÃO	78
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	79
REFERÊNCIAS.....	80

1 INTRODUÇÃO

As preocupações relacionadas à diminuição das fontes de combustíveis fósseis bem como seus preços crescentes, aliado as atuais preocupações relacionadas à segurança energética e alterações climáticas globais levaram a crescentes interesses mundiais nos biocombustíveis (MONCADA et al., 2017).

No entanto, os produtos provenientes de recursos fósseis, incluindo petróleo bruto e seus derivados ainda representam importantes percentuais no cenário energético mundial (AL-HAMAMRE et al., 2017). Atualmente, os combustíveis fósseis têm uma participação em torno de 80% da energia primária mundial, sendo o setor de transportes responsável por aproximadamente 58% dessa participação (GAURAV et al., 2017).

Dessa maneira, a busca por fontes alternativas de combustíveis renováveis visando atender a demanda global de energia, tornou-se cada vez mais imprescindível devido à preocupação mundial com o aquecimento global, bem como, em consequência a alarmante diminuição das reservas acessíveis do petróleo fóssil (OLUTOYE et al., 2016).

Dentre as inúmeras alternativas de combustíveis menos danosos ao meio ambiente, o biodiesel, definido como mistura de ésteres de ácido graxos, é a que apresenta um maior potencial na substituição do diesel petroquímico por apresentar maior lubricidade, número de cetano, bem como ausência de moléculas de enxofre em sua composição quando comparado ao diesel proveniente de fontes fósseis (JOSHI et al., 2015).

A produção mundial de biodiesel aumentou nos últimos anos. Em 2014 produziu-se cerca de 28,3 milhões de toneladas métricas (MMT) de biodiesel, gerando um volume estimado de glicerol em bruto (coproduto de maior expressividade) em 2014 de 2,8 MMT, volume esse significativamente superior ao que o mercado global de glicerol (atualmente em 2 MMT) poderia absorver (SETYAWAN et al., 2016).

O processo mais empregado atualmente na síntese do biodiesel (transesterificação homogênea alcalina de óleos vegetais) por requerer condições reacionais moderadas e favorecer elevadas taxas de conversão dos triglicerídeos em ésteres. Apesar de seu amplo uso, ainda apresenta vários

inconvenientes, entre eles, a impossibilidade de reutilização de catalisador inserido na mistura reacional (KOSTIć et al., 2016). Além disso, o catalisador mais usado em escala industrial é um composto danoso ao meio ambiente.

Visando sanar tal entrave tecnológico e concomitantemente diminuir os custos de produção do biodiesel, inúmeros pesquisadores vêm trabalhando na síntese de catalisadores que apresentem, alta eficiência em vários ciclos de produção, baixo custo e menos impacto ao meio ambiente. Dentre as alternativas atualmente pesquisadas, o óxido de cálcio (CaO) vem se destacando por exigir condições reacionais moderadas, por ser não tóxico, devido a elevada basicidade apresentada, produção relativamente econômica, menor impacto sobre o meio ambiente, menor solubilidade em biodiesel, e reatividade catalítica (JOSHI et al., (2015); CHO; SEO, 2010); REYERO, ARZAMENDI e GANDÍA (2014). No entanto, o CaO como catalisador na reação de biodiesel apresenta envenenamento dos sítios ativos devido a exposição ao ar ambiente, e perda catalítica por lixiviação (REYERO; ARZAMENDI; GANDÍA, 2014).

Entretanto, a propriedade catalítica de CaO pode ser melhorada com a incorporação de óxidos metálicos, metais ativos e compostos de diferente basicidade e acidez em sua molécula, dessa forma contribuindo para o aumento de sua basicidade (JOSHI et al., 2015). De acordo com Joshi et al. (2015), a basicidade do CaO impregnado de metal de transição é comparativamente maior que o CaO puro, possivelmente devido à relação sinérgica entre íons multimetálicos.

Durante a transesterificação o CaO é a fase ativa do sistema reacional apenas no início, uma vez que no decorrer da reação o CaO se combina com o subproduto glicerol presente no sistema reacional gerando um composto denominado digliceróxido de cálcio (DGCa) de fórmula química $(C_3H_7O_3)_2$, o qual é mais reativo cataliticamente quando comparado ao CaO (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2014); (KAWASHIMA; MATSUBARA; HONDA, 2009).

O DGCa é um composto sólido que pode também ser produzido externamente ao sistema reacional da reação de transesterificação via adição de glicerina e metanol no óxido de cálcio proveniente de inúmeras fontes de carbonato de cálcio $CaCO_3$.

Dessa forma, a utilização de cascas de ovos para obtenção do CaO, qual pode ser impregnado com glicerina bruta e metanol visando a síntese do DGCa, possível catalisador sólido, benéfico ambientalmente, eficiente de baixo custo e reutilizável na reação de transesterificação de óleos de fritura seria alternativa sustentável e menos custosa de remediar três passivos ambientais (casca de ovo, glicerina bem como os óleos residuais de fritura).

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

O presente trabalho teve por objetivo estudar a eficiência do digliceróxido de cálcio produzido a partir do CaO proveniente da casca de ovo e glicerina bruta como catalisador na síntese de ésteres metílicos a partir de óleo de soja residuais de fritura.

2.2 ESPECÍFICOS

- Investigar métodos de síntese de catalisadores heterogêneos a partir da casca de ovo;
- Sintetizar o DGCa com a glicerina com alto grau de pureza e glicerina bruta visando a síntese de misturas de ésteres;
- Otimizar a quantidade de catalisador na reação de transesterificação;
- Analisar o potencial catalítico via transesterificação metílica de óleo de soja residual, bem como, uma possível reutilização e lixiviação dos materiais sintetizados.

3 REVISÃO DE LITERATURA

A crescente industrialização datada no século XIX, favorecida pelo desenvolvimento de máquinas de conversão de energia armazenada em uma ampla variedade de recursos, intensificou a busca por inúmeras fontes de energia (KNOTHE; RAZON, 2017). Uma vez que, a dependência dos combustíveis fósseis, especialmente no setor de transporte é uma questão preocupante a nível global, pois a maioria dos veículos particulares e comerciais estão equipados com motores de combustão interna movidos a combustíveis líquidos derivados do petróleo (DOSHI et al., 2016). Segundo Dechambre, Thien e Bardow (2017), o setor de transporte é responsável pelas emissões de cerca 70 % CO e de 20 % do CO₂ na atmosfera.

Dessa forma, no intuito de reduzir a dependência do petróleo, diminuir as emissões de poluentes provenientes das queimas de combustíveis fósseis, fortalecer o desenvolvimento econômico sustentável, e aumentar a segurança energética, inúmeros governos, indústrias e entidades não governamentais vêm estimulando a utilização de energias renováveis (SCHILLO; ISABELLE; SHAKIBA, 2017).

De acordo com Castellanos-navarrete e Jansen (2017), o estímulo ao uso de energias renováveis, varia entre os países, podendo ser via doações de materiais (por exemplo, mudas, moinhos), crédito bancário, infraestrutura, incentivos fiscais, mandatos de mistura ou até mesmo com política implementando pequenos agricultores com fragilidade econômica. Diante das inúmeras alternativas atualmente incentivadas, os biocombustíveis vêm se destacando devido a redução das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) proporcionada pelo seu uso no setor de transportes (DECHAMBRE; THIEN; BARDOW, 2017). Além disso, os biocombustíveis surgem como uma alternativa, por apresentarem uma tecnologia difundida e com potencial para enfrentar os desafios energéticos e ambientais encontrados na substituição dos combustíveis fósseis. Dentre os biocombustíveis líquidos, o biodiesel é considerado o mais promissor combustível alternativo atualmente disponível (FARIED et al., 2017).

3.1 BIODIESEL

O termo biodiesel é definido pelas normatizações estadunidense American Society for Testing and Materials (ASTM) D6751, bem como pela Normatização Europeia (EN) 14214 como um combustível composto em sua maioria por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, intitulado "B100" obtidos pela reação de transesterificação, síntese a qual tem glicerina como principal coproduto (KNOTHE, 2010).

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, considera-se a partir da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (ANP, 2014).

O biodiesel vêm recebendo grande atenção de pesquisadores e formuladores de políticas por suas inúmeras vantagens (ATADASHI et al., 2012). Tecnicamente aplicável, economicamente competitivo e ambientalmente benéfico são algumas das vantagens do biodiesel (KOSTIĆ et al., 2016). Características as quais contribuíram para um rápido desenvolvimento desse biocombustível nos últimos anos. Em conformidade com Baskar et al. (2017), o desenvolvimento do biodiesel está associado principalmente a sua capacidade de minimizar a poluição ambiental.

No entanto, o principal obstáculo na produção e comercialização desse biocombustível é o seu custo de produção. Dessa forma, estudos abrangendo o uso de novas tecnologias e novos métodos para avaliar as condições tecnicamente e economicamente ideais de produção de biodiesel visando a redução do custo de produção vêm sendo realizados.

3.2 TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

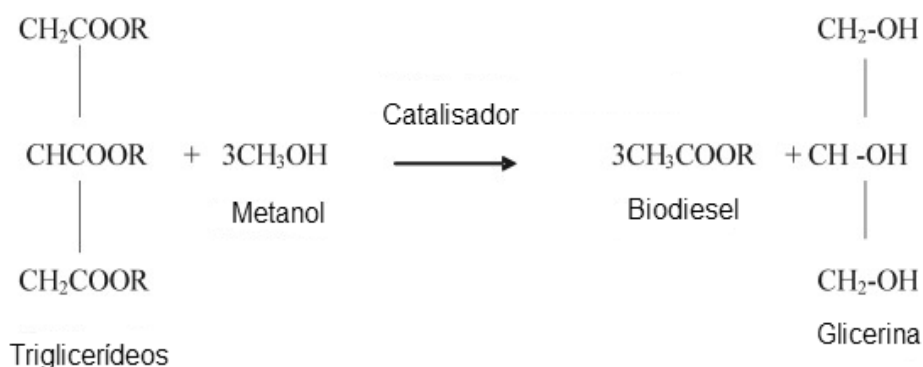
Em 2013, a produção de biodiesel foi a segunda maior dos biocombustíveis globais com aproximadamente 6,9 bilhões de galões (22,6 % do total da produção de biocombustíveis). Biocombustível o qual tem maior

expressividade na Europa, onde representa entorno de 80 % do total de ações do mercado do setor (ZHU et al., 2017).

Atualmente, existe duas técnicas principais para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras animais: Uma química (conversão catalítica envolvendo ácidos ou bases) e uma biológicas (conversão enzimática, principalmente por intermédio de lipases). No entanto, outras técnicas de produção envolvendo métodos não catalíticos e conversões em temperaturas supercríticas vêm sendo estudadas (ADEWALE; DUMONT; NGADI, 2015).

A produção de biodiesel em escala industrial é geralmente realizada por meio da reação de transesterificação, usando matéria-prima selecionada, tais como os óleos vegetais virgens (COSTA et al., 2013). Na presença de um catalisador básico homogêneo, geralmente o hidróxido de sódio (NaOH) ou metilato de sódio. Devido ao caráter reacional reversível da transesterificação, geralmente utiliza-se um excesso de álcool no intuito de deslocar o equilíbrio da reação para a formação do produto, no caso o biodiesel (MA; HANNA, 1999). De acordo Veljković et al. (2014), a síntese de biodiesel via transesterificação ocorre em inúmeras etapas tais como: (I) Reação de transesterificação; (II) Separação da fase de éster (biodiesel bruto) da fase glicérica; (III) Remoção do metanol da fase éster; (IV) Lavagem úmida da fase éster, (V) Separação da fase éster da águas residuais (água de lavagem) e (VI) Remoção da molécula de água remanescente na mistura de ésteres. Nesse contexto, a FIGURA 1 evidencia simplificada a reação de transesterificação metílica de triglicerídeos presentes nos óleos vegetais.

FIGURA 1 - REAÇÃO SIMPLIFICADA DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE TRIGLICERÍDEOS



Fonte adaptada de Prabu et al. (2017).

3.3 ÓLEOS DE SOJA RESIDUAIS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA O BIODIESEL

Na atualidade, as matérias-primas utilizadas na síntese de biodiesel divide-se em quatro grupos: Azeite; Óleos vegetais; Óleos vegetais não comestíveis e Resíduos ou óleos reciclados e gorduras animais (BASKAR et al., 2017). No entanto, mais de 70% do biodiesel produzido mundialmente tem como matéria-prima óleos vegetais finos (utilizados para fins alimentícios). Matéria-prima a qual representa de 70 - 80% do custo total de produção (HAJJARI et al., 2017).

O elevado preço das principais matérias-primas é considerado como o fator limitante para utilização e comercialização do biodiesel (COSTA et al., 2013; GUPTA; YADAV; RATHOD, 2015). Além disso, o alto custo da síntese do biodiesel provocada dentre inúmeros fatores pelo elevado valor de aquisição da matéria-prima atualmente utilizada, contribui negativamente na expansão de seu mercado (HAJJARI et al., 2017; TIMILSINA; SHRESTHA, 2011).

Contudo, a dependência das culturas alimentares como matéria-prima na síntese de biodiesel pode ser sanada através da utilização dos óleos reciclados (óleos residuais de fritura), conceito definido como biocombustíveis de segunda geração (PURI; ABRAHAM; BARROW, 2012).

A utilização dos óleos de frituras é uma alternativa uma vez que o custo da aquisição é de 2 a 3 vezes inferior quando comparado aos óleos virgens (HAJJARI et al., 2017).

Por conseguinte, o uso de tais resíduos poderia ser uma alternativa altamente viável quando relacionada a diminuição do custo da síntese de biodiesel Santamaría e Azqueta (2015); Lam; Lee; Mohamed, (2010), principalmente devido as vantagens de tal utilização entre elas: (I) Fornecimento abundante; (II) Relativamente barato; e (III) Benefícios ambientais (NURFITRI et al., 2013).

De acordo com Costa et al. (2013), a utilização de materiais residuais como matéria-prima traz uma contribuição valiosa, não apenas na redução nos custos de produção de biodiesel, mas também na gestão de resíduos, evitando impactos ambientais subsequentes. Visto que, os óleos residuais são considerados um passivo ambiental, que polui a água e afeta a vida marinha

após a sua introdução nas correntes locais (NADEEM et al., 2017). Sendo benéfica sua utilização como matéria-prima para síntese de biodiesel.

Atualmente, os óleos residuais vêm sendo bastante estudados como matérias-primas alternativas para a síntese de biodiesel principalmente devido ao elevado volume produzido (COSTA et al., 2013).

Segundo Lam et al. (2017), cerca de 29 milhões de toneladas de óleo de fritura usados são produzidas anualmente em todo o mundo. No entanto, apenas um pequeno volume do óleo residual produzido no mundo é reutilizado.

No Brasil, estima-se que apenas 2,5% do óleo produzido seja reutilizado, enquanto o restante seja descartado de forma inadequada nos solos, corpos d'água e sistemas de esgoto ou incinerado (CÉSAR et al., 2017).

Dessa forma, a utilização de resíduos de óleo vegetal na produção de biodiesel é uma maneira de superar a questão do descarte incorreto de tal resíduo no meio ambiente (NADEEM et al., 2017).

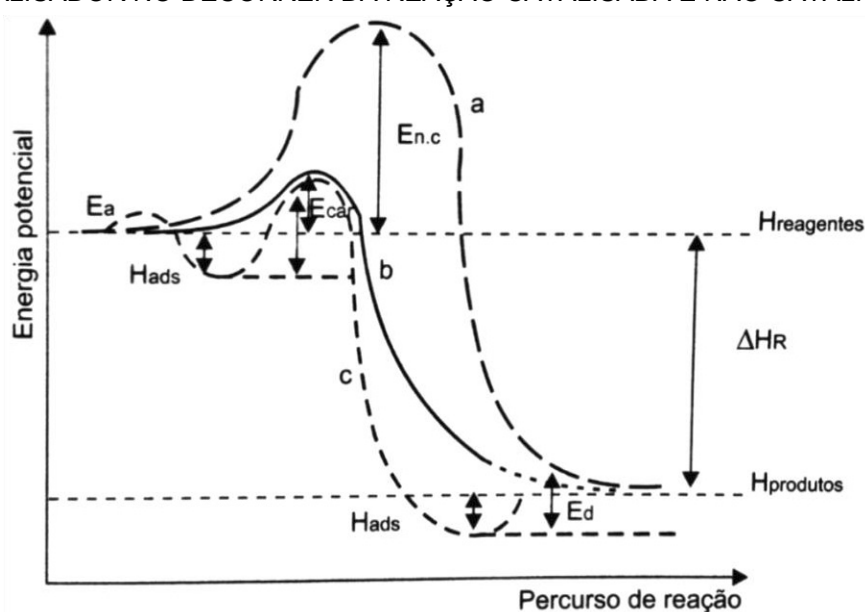
O óleo residual de fritura é indiscutivelmente uma matéria-prima para a produção de biodiesel benéfica ao meio ambiente, segura e rentável Diya'uddeen et al. (2012); Gupta; Yadav; Rathod, (2015), uma vez que, o custo final da síntese de biodiesel pode reduzir de 60 - 70%, a partir da utilização dos óleos residuais como uma matéria-prima (GUPTA; YADAV; RATHOD, 2015).

No entanto, mesmo com a redução de custo evidenciada em inúmeros artigos científicos, o percentual de óleo residual utilizado como matéria-prima para a síntese de biodiesel no Brasil ainda é muito pequeno (apenas 0,5%) (CÉSAR et al., 2017). Visto que, a heterogeneidade dos óleos residuais, a qual está diretamente relacionada com as características físico-químicas, influencia diretamente na conversão final dos triglicerídeos em ésteres é um dos fatores limitante a utilização do óleo residuais na produção de biodiesel. Dessa maneira, torna-se imprescindível políticas energéticas visando uma maior representatividade dos óleos residuais como matéria-prima na cadeia produtiva de biodiesel brasileira.

3.4 CATALISADORES

Na atualidade, o biodiesel vem sendo amplamente utilizado como uma alternativa ao combustível diesel derivado dos hidrocarbonetos. Porém, existem vários desafios e problemas associados com a produção de biodiesel, dentre os quais, destaca-se os catalisadores (MOHAMAD et al., 2017). A tecnologia de síntese do biodiesel é considerada como um sistema de engenharia complexo, visto que aborda diversas técnicas desde preparação do catalisador até a obtenção dos ésteres (DAI et al., 2015). Segundo Fechete, Wang e Védrine (2012), para a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), um catalisador é “uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, sem alterar a variação de energia total padrão de Gibbs reacional”. O catalisador não influencia no equilíbrio termodinâmico reacional, podendo até ser restaurado após o término de cada ato catalítico (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012). A utilização de catalisadores em processos de produção (catálise) é um campo importante na química, uma vez que, cerca de 90% dos processos químicos envolvem catalisadores em pelo menos uma de suas etapas (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012). A FIGURA 2 evidencia um comparativo da variação da energia de ativação no decorrer da reação catalisada e não catalisada.

FIGURA 2 - COMPARATIVO DA VARIAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DO CATALISADOR NO DECORRER DA REAÇÃO CATALISADA E NÃO CATALISADA



(a) - Reação não catalisada; (b) - Reação catalisada (bom catalisador); (c) – Catalisador real
 FONTE: (SCHMAL, 2011).

Dentre os inúmeros processos que fazem o uso de catalisadores podemos citar o de síntese de biodiesel.

Inúmeros catalisadores são possíveis de serem utilizados na síntese de biodiesel entre eles os: (I) Ácidos homogêneos (H_2SO_4 , HCl, H_3PO_4 , RSO_3^-); (II) Ácidos heterogêneos (zeólitas, resinas sulfônicas, SO_4/ZrO_2 , WO_3/ZrO_2); (III) Básicos heterogêneos (MgO, CaO, Na/NaOH/ Al_2O_3); (IV) Básicos homogêneos (KOH, NaOH); (V) Enzimáticos (lipases: *Cândida*, *Penicillium*, *Pseudomonas*), de todos eles, o catalisador usado em escala comercial são os homogêneos básicos (CAMÚS; LABORDA, 2012)

3.5 CATALISADORES HOMOGÊNEOS

Na época atual, a produção de biodiesel baseia-se majoritariamente na reação de transesterificação homogênea de óleos refinados de qualidade alimentar com metanol em excesso e tendo como catalisador uma base forte.

A utilização dos catalisadores homogêneos alcalinos na reação de transesterificação é justificada pelo elevado teor de éster obtido (OLIVEIRA; CARNEIRO JUNIOR; ALVES, 2015; BERGMANN et al., 2013). No entanto, esse atual método de produção do biodiesel, proporciona problemas durante o processo entre tais inconvenientes, o elevado volume de água residuária gerado, bem como a não recuperação do catalisador Zhou et al. (2015), além da complexidade dos passos de purificação do glicerol são constantemente divulgados (GRANADOS et al., 2010).

Além disso, matérias-primas de baixa qualidade como óleos não manufaturados e gorduras residuais, os quais são considerados como alternativas potenciais para elevar a oferta de biodiesel e reduzir custos de produção, tem uso limitado utilizando os catalisadores convencionais (catalisadores básicos) devido a susceptibilidade do mesmo aos elevados índices de acidez dessas matérias-primas (KAUR; ALI, 2011; OLUTOYE et al., 2016). Uma vez que, em meio reacional de catalise básica elevados teores de umidade, bem como altos índices de acidez no material lipídico utilizado como matéria-prima, favorece reações secundárias de saponificações as quais

proporcionam uma diminuição nos teores de ésteres ao final do processo de produção.

Na atualidade, a forma mais adequada de utilização de matérias-primas com tais características, seria a aplicação de catalisadores heterogêneos devido a sua maior eficiência catalítica a partir de fontes lipídicas com elevadas acidez e umidade. Fato esse favorecido devido a sua maior seletividade, elevada tolerância a presença de ácidos graxos livres e moléculas de água na matéria-prima. Dessa forma, o uso de catalisadores heterogêneos e catalisadores heterogêneos estruturados (aprimorados) em vez dos catalisadores homogêneos convencionais vêm sendo intensivamente pesquisados nos últimos anos, no intuito de solucionar os entraves dos processos industriais da produção de biodiesel (REYERO; ARZAMENDI; GANDÍA, 2014).

3.6 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

A busca por novos catalisadores menos danosos ao meio ambiente, abundantes, e de baixo custo, vêm se tornando um campo atrativo nos últimos anos. Dentre as alternativas de catalisadores menos impactantes ao meio ambiente podemos citar o em estado sólido (heterogêneos). Geralmente, os catalisadores sólidos consistem em pequenas partículas cristalinas reativas, ou materiais de suporte que visa estabilizar as partículas altamente dispersos de cristais reativos (SANO et al., 2017). Os catalisadores heterogêneos são caracterizados como um material insolúvel, facilmente separados com filtração e podendo em muitos casos ser reutilizados inúmeras vezes com ou sem regeneração de seus sítios ativos (JIA et al., 2016; ZHOU et al., 2015).

A catálise heterogênea na síntese de biodiesel, é um campo economicamente e ecologicamente importante, uma vez que os catalisadores utilizados geralmente são materiais: (I) Não corrosivos; (II) Ambientalmente amigáveis; (III) Apresentam menos problemas de eliminação; (IV) Com facilidade no processo de separação; (V) Com atividade catalítica e seletividade por períodos mais longos (LIU et al., 2008). Além de geralmente, apresentarem elevados teores de ésteres de metílicos, e redução dos custos de produção, devido à regeneração do catalisador Deshmane; Adewuyi, (2013), e ainda

proporcionar glicerol de pureza mais elevada quando comparado a síntese a partir de catalisadores homogêneos (DEGIRMENBASI et al., 2015).

Segundo Jia et al. (2016), a utilização bem sucedida de catalisadores heterogêneos pode diminuir o custo de produção, bem como a poluição ambiental devido a possibilidade de sua reutilização.

No entanto, a transesterificação catalisada heterogeneamente é um processo complexo, devido a mistura reacional apresentar três fases: Um sólido (catalisador), e duas fases líquidas imiscíveis (óleo e metanol), além das diferentes combinações de processos físico-químicos, os quais determinam a cinética reacional (LUKIĆ et al., 2016). Uma vez que, a taxa catalítica do processo é governada inicialmente pela transferência mássica entre os reagentes e a superfície do catalisador (onde geralmente ocorre a reação) e posteriormente pelas reações químicas decorridas na superfície do catalisador (LUKIĆ et al., 2016).

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos básicos apresentando elevada eficiência sem perdas catalíticas é ainda um desafio (JIA et al., 2016). Visto que, alguns catalisadores heterogêneos apresentam elevadas taxas de lixiviação de seus componentes catalíticos, o que pode resultar na perda de suas atividades catalíticas (XIE; ZHAO, 2013).

No intuito de desenvolver um catalisador estável, eficaz, com elevada resistência mecânica, manuseamento fácil e boa separação, bem como uma possível reutilização na produção industrial de biodiesel inúmeras pesquisas vêm sendo realizadas (MOHAMAD et al., 2017). Dentre os inúmeros compostos com potencial catalisador citados como alternativas na síntese de biodiesel na literatura inclui-se o óxido de cálcio (CaO) (REYERO; ARZAMENDI; GANDÍA, 2014).

3.6.1 CaO como catalisador para síntese de biodiesel

O CaO é um óxido de metal alcalino-terroso com fraca acidez de Lewis do cátion, devido a sua pequena eletronegatividade e fortes propriedades básicas (BAZARGAN et al., 2015).

Segundo Dias et al. (2013), inúmeras pesquisas sobre o óxido de cálcio (puro ou suportado), cita-o como uma opção de catalisador heterogêneo. Segundo Joshi et al. (2015); Cho; Seo, (2010); Reyro, Arzamendi e Gandía (2014), o oxido de cálcio como catalisador necessita de condições reacional moderadas, não é toxico, apresenta alta basicidade, síntese relativamente econômica, menor impacto sobre o meio ambiente, menor solubilidade em biodiesel, e boa atividade catalítica devido à sua elevada basicidade.

O CaO é um dos catalisadores heterogêneos básicos mais pesquisados e relatados na literatura visando a síntese de biodiesel atualmente. No entanto, questões importantes como o papel desempenhado pelos complexos de CaO-glicerol no desempenho catalítico, bem como, o envenenamento do CaO devido á exposição ao ar ambiente (possivelmente relacionado a umidade presente no sistema reacional), ainda apresentam poucos estudos (REYERO; ARZAMENDI; GANDÍA, 2014).

O envenenamento do catalisador é um fenômeno químico comum na superfície das partículas e nanopartículas de metais. Esse processo refere-se à desativação parcial ou total de um composto catalítico devido a exposição a certos compostos químicos ou mecanismo degradativo, tais como a decomposição térmica ou dano físico (LIU; WANG; FU, 2017). Normalmente, envenenamento do catalisador é indesejável, pois favorece a diminuição eficiência catalítica dos metais nobres bem como seus complexos (LIU; WANG; FU, 2017). Além do envenenamento os catalisadores provenientes do cálcio tem sua eficiência catalítica reduzida pelos processo de lixiviação.

Embora o CaO apresente lixiviação, dissolução e envenenamento de seus componentes durante a reação de transesterificação, o mesmo pode ser reutilizado por vários ciclos sem perda significativa da atividade catalítica, desde que haja catalisador suficiente no sistema reacional (GRANADOS et al., 2010). Tal característica aliada ao seu ao baixo custo de produção, boa atividade catalítica, torna o CaO uma alternativa promissora de catalisador para a produção de biodiesel (CORREIA et al., 2014). Características essas que recentemente vêm despertando o interesse de pesquisadores em utilizarem fontes de carbonato de cálcio para a síntese de CaO, catalisador na reação de biodiesel (JOSHI et al., 2015). Uma vez que o carbonato de cálcio é facilmente

modificado termicamente para o óxido de cálcio sem necessidade de qualquer preparação complexa, dessa forma, facilitando o processo de síntese do material catalítico (CORREIA et al., 2014).

Visto que, as fontes para a preparação de catalisadores à base de cálcio ainda são precursores principalmente comerciais, também utilizados nas indústrias de nitrato, carbonato, acetato e hidróxido, dessa forma, favorece a elevação no custo de produção de biodiesel. Assim, muito esforço tem sido direcionado no sentido de encontrar precursores baratos para a síntese do CaO (KHEMTHONG et al., 2012).

3.6.2 Matéria-prima para síntese do CaO

Geralmente, utiliza-se o CaCO_3 para síntese do CaO. O CaCO_3 é encontrado em três tipos de minerais: (I) Calcita (minerais mais comuns), principal constituinte das rochas sedimentares de calcário; (II) Aragonita frequentemente encontrado em depósitos calcários proveniente de águas termais; e (III) Vaterita, é um mineral bem mais escasso (BESSLER; RODRIGUES, 2008).

O óxido de cálcio é normalmente produzido por decomposição térmica (calcinação) de sais minerais rica em carbonato de cálcio (CaCO_3) como a pedra calcária, calcite ou a partir de fontes naturais, tais como as cascas de ovo (MARINKOVIĆ et al., 2016).

O processo de decomposição térmica ou calcinação tem como intuito libertar a molécula de dióxido de carbono presente no CaCO_3 . No entanto, diferentes fontes de CaCO_3 exigem diferentes temperaturas de calcinação de modo a obter CaO (MARINKOVIĆ et al., 2016).

Recentemente, o CaO derivado de recursos naturais bem como de alguns resíduos vêm sendo cada vez mais testados como catalisadores na reação de transesterificação de óleos vegetais visando a produção de biodiesel (BAZARGAN et al., 2015). Uma vez que inúmeros organismos utilizam carbonato de cálcio como “material de construção” em exoesqueletos (corais, conchas de moluscos) ou cascas de ovos. Sendo essa última fonte formada quase exclusivamente de calcita (BESSLER; RODRIGUES, 2008).

Dentre as inúmeras fontes extensivamente estudadas visando a síntese do CaO com catalisador podemos citar: (I) Cascas de caranguejo de lama; (II) Ostras; (III) Carapaça de molusco; (IV) Casca de ovo de codornas; (V) Conchas de berbigão, (VI) concha de mexilhão (*Turbonilla striatula*) de água doce; (VII) Caracóis, (VIII) Capiz; e (IX) Casca de ovo de frango (CORREIA et al., 2014).

Tais fontes alternativas de CaO vêm sendo pesquisadas principalmente pela facilidade de síntese, baixo ou nenhum custo, e disponibilidade das matérias-primas por ser resíduos ou precursores naturais (KOSTIĆ et al., 2016).

De acordo com Joshi et al. (2015), a síntese de biodiesel a partir de tais fontes naturais pode proporcionar uma redução no custo de produção. Fato esses, que caracteriza o CaO como um composto apto a ser utilizado como catalisador na reação de transesterificação alcalina de óleos residuais visando custo de produção (KOSTIĆ et al., 2016). Dessa forma, diversas fontes de cálcio vêm citadas atualmente na literatura, dentre elas a proveniente das cascas de ovo de galinha resíduo da avicultura.

3.6.2.1 CaO a partir da casca de ovo de galinha

Os resíduos agrícolas são alguns dos problemas mais emergentes nas indústrias alimentícias, principalmente devido ao seu custo de disposição. Entre tais resíduos podemos citar as cascas de ovos (LACA; LACA; DÍAZ, 2017).

Os ovos são alimentos consumidos em todo o mundo, e devido ao seu enorme consumo, as cascas geradas, vêm proporcionando um problema ambiental especialmente em países com alta densidade populacional como China e Índia (JOSHI et al., 2015).

A casca de ovo é um composto biocerâmico mineral que apresenta em sua composição um agregado de calcita permeado com uma matriz orgânica, resultando em uma estrutura que possui excelentes propriedades mecânica (BORO; DEKA; THAKUR, 2012). A casca de ovo, corresponde a aproximadamente 10 % (m/m) do ovo (SOUZA et al., 2017).

De acordo com Joshi et al. (2015), as cascas de ovos de galinha apresentam de 85-95 % CaCO_3 , 1,4 % de carbonato de magnésio, 0,76 % de

fosfato, 4 % de matéria orgânica, além de uma quantidade vestigial de sódio, potássio, zinco, manganês, ferro e cobre.

Embora as cascas de ovos não sejam consideradas um resíduo perigoso em países com pouca densidade populacional, seu descarte inadequado em aterro pode gerar consideráveis preocupações ambientais devido à grande quantidade de ovos produzidos (SOUZA et al., 2017). Uma vez que milhões de toneladas de cascas de ovos são produzidos como resíduos biológicos no mundo diariamente (KUMAR et al., 2012).

De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) - IBGE, (2017), a produção brasileira de ovos de galinha foi de 816,10 milhões de dúzias no 2º trimestre de 2017, sendo um aumento de 3,3 % em relação ao trimestre anterior e aumento de 7,3 % no comparativo com o 2º trimestre de 2016. Segundo Laca, Laca e Díaz (2017), esse coproduto do processamento de ovos é um material de origem valioso, que pode ser usado em diferentes campos. A composição das cascas de ovos vem impulsionando inúmeras pesquisas de métodos e aplicações para sua aplicação tais como: Remoção de tintas e contaminantes de metais de águas residuais industriais, etc (JOSHI et al., 2015).

Apesar de conter inúmeros componentes químicos úteis para inúmeros setores, as cascas de ovos ainda não ganharam atenção suficiente para convertê-las em novos compostos e materiais (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013). No entanto, o elevado percentual de carbonato de cálcio presente na casca de ovo contribui para o surgimento de inúmeras possibilidades de reutilizar-las, entre tais opções incluem-se: (I) Substituto do calcário na produção de cimento; (II) Adsorvente para remoção de corantes em soluções aquosas; (III) Incorporação no solo para fins agrícolas (SOUZA et al., 2017). Ocasionalmente, apenas alguns milhares de cascas de ovos são utilizados como fertilizante, devido ao seu elevado teor de cálcio e nitrogênio (LACA; LACA; DÍAZ, 2017).

Além de sua utilização no setor agropecuário como fertilizantes, as cascas de ovos oferecem características interessantes como matéria-prima para síntese de catalisadores ambientalmente amigáveis (LACA; LACA; DÍAZ, 2017). Desta maneira, a utilização da casca de ovo, resíduos da avicultura visando a síntese do CaO vem sendo caracterizado como uma alternativa em potencial de

catalisadores para a produção de biodiesel pode ser uma destinação mais ecologicamente correta de tais coprodutos.

3.6.3 Síntese do CaO

O CaO é um dos catalisadores heterogêneos que vem sendo extensivamente pesquisado por apresentar entre outros fatores um menor custo e maior facilidade no manuseio quando comparado a outros catalisadores básicos. No entanto, para a utilização do CaO como catalisador na síntese de biodiesel, é necessário primeiramente um tratamento térmico (calcinação) do carbonato de cálcio, no intuito de remover o carbonato e grupos hidroxilas de sua superfície proporcionando a formação do CaO, composto que é mais reativo cataliticamente que o CaCO_3 (KAWASHIMA; MATSUBARA; HONDA, 2009).

A casca de ovo de galinha calcinada a uma temperatura de 600 - 900° C produz óxido de cálcio que pode ser usado como catalisador para a produção de biodiesel (JOSHI et al., 2015; CORREIA et al., 2014).

De acordo com Correia et al. (2014), no processo de calcinação a primeira perda mássica é atribuída à decomposição da matéria orgânica, entre a temperatura de 264 e 538 °C. A segunda perda em massa ocorre entre 538 e 721 °C atribuída à decomposição do CaCO_3 com a liberação de CO_2 , resultando na formação CaO.

3.6.4 Desvantagens CaO como catalisador

A rápida hidratação e carbonatação de CaO devido ao contato com o ar ou umidade no sistema de reação é muito difícil de evitar, sendo assim, a preparação de catalisador a partir do CaO é complicada no intuito de evitar tais reações indesejadas (TANG et al., 2013).

Dessa forma, a desativação dos sítios ativos e estabilidade do CaO como catalisador ainda são problemas não resolvidos para utiliza-lo na produção de biodiesel (TANG et al., 2013). Além disso, a velocidade catalítica do CaO não é suficientemente rápida quando comparado aos catalisadores homogêneos, de modo que a sua atividade catalítica deve ser aumentada (GRANADOS et al.,

2010). De acordo com Joshi et al. (2015), a propriedade catalítica de CaO puro poderia ser melhorada pela incorporação de óxidos metálicos ativos em sua estrutura.

Recentemente, inúmeras investigações vêm sendo realizadas no intuito de melhorar a atividade catalítica do CaO para a produção de biodiesel. Uma das principais alternativas atualmente descrita na literatura para aperfeiçoar a atividade catalítica do CaO, seria a sua junção com óxidos de metais de diferentes basicidades e acidez, os quais são capazes de aumentar a basicidade ou fornecer sítios ativos ácido-base no CaO, características necessárias ao processo de transesterificação (LEE; JUAN; TAUFIQ-YAP, 2015).

Nesse contexto, inúmeros trabalhos visando a síntese de biodiesel tendo o CaO “modificado” como catalisador pode ser encontrado na literatura, entre eles o trabalho de Xie e Zhao (2014), que utilizou óxido de cálcio impregnado com trióxido de molibdênio (CaO-MoO₃), Taufiq-yap et al. (2011), que pesquisou a eficiência óxido de cálcio impregnado com óxido de magnésio (CaO-MgO), Lee, Juan e Taufiq-yap (2015), pesquisou um composto misto CaO La₂O₃.

De acordo com Lani et al. (2017), a incorporação de materiais de elevada área de superfície no CaO pode melhorar sua atividade catalítica, e dessa forma, melhorar o rendimento da síntese de biodiesel. Uma vez que, só no início da reação de transesterificação o CaO é a fase ativa do sistema reacional, pois posteriormente a produção da glicerina na mistura reacional o óxido de cálcio combina-se com o subproduto glicerol gerando um composto chamado digliceróxido de cálcio (DGCa), Ca(C₃H₇O₃)₂ mais eficiente cataliticamente (KOUZU et al., 2008b; SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2014; KAWASHIMA; MATSUBARA; HONDA, 2009). Segundo Kouzu et al. (2010a), é inevitável a interação do óxido de cálcio com a glicerina (formação do DGCa) sob as condições reacionais favoráveis a transesterificação.

3.7 DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO

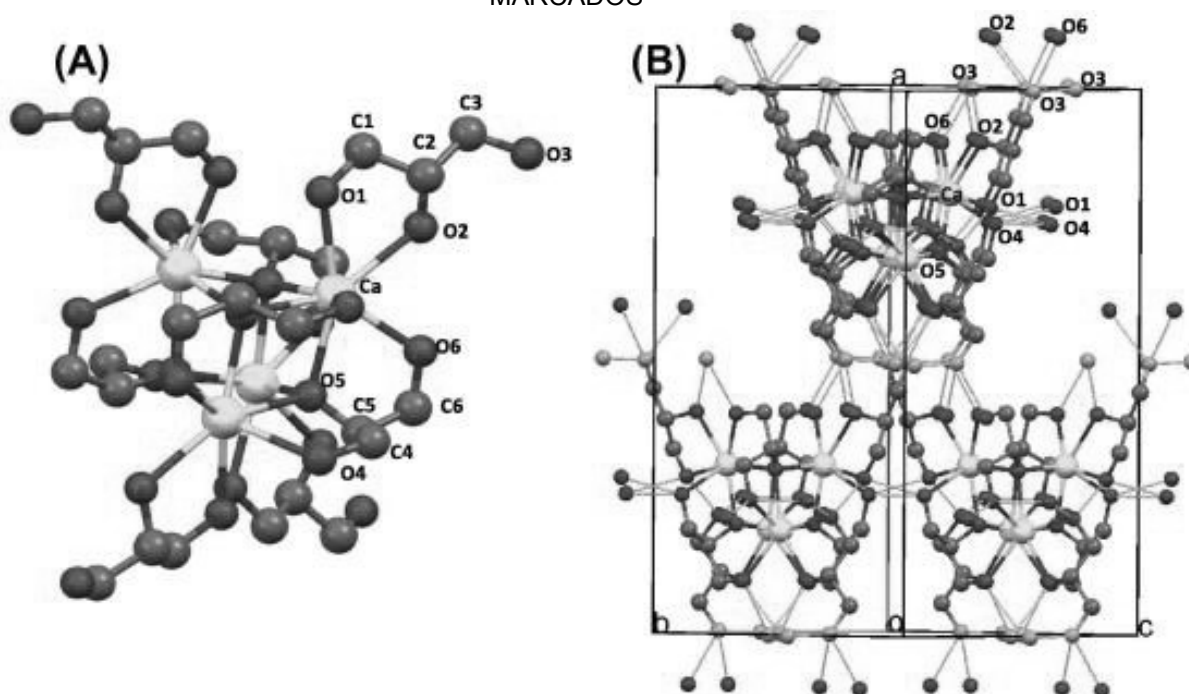
A síntese do DGCa é conhecida desde 1910, relatada primeiramente por Gr e Bockish. Somente em 1931 Wheeler descreveu o processo de síntese do

digliceróxido por aquecimento de óxido de cálcio em excesso de glicerol a uma temperatura variando de 60 e 110 °C (LEÓN-REINA et al., 2013).

Descrito por León-reina et al. (2013), como um conjunto de estruturas cristalinas de tetrâmeros de cálcio moleculares interligados através de redes de ligações de hidrogênios (FIGURA 3). Este composto tetrâmero, obtido a partir da interação entre o CaO e glicerol apresenta denominações diferentes na literatura, digliceróxido, gliceróxido ou até mesmo glicerolato de cálcio são alguns delas (LUKIĆ et al., 2016).

Segundo León-reina et al. (2013), o digliceróxido de cálcio atualmente vem sendo relatado como catalisador na reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol por apresentar uma fase mais ativa quando comparado ao CaO. O digliceróxido de cálcio é cataliticamente mais tolerante a exposição ao ar atmosférico quando comparado com o CaO (KOUZU et al., 2010b). Característica a qual é a forma mais reativa devido a não saturação dos sítios catalíticos.

FIGURA 3 - ESTRUTURA MOLECULAR DO TETRÂMERO DGCA COM ÁTOMOS MARCADOS



A) Estrutura molecular do tetrâmero DGCa com átomos marcados; (B) Vista expandida do DGCa para melhor visualizar as ligações por pontes de hidrogênios (em ciano), com átomos de O₃ em azul. FONTE: (LEÓN-REINA et al., 2013).

Vale ressaltar que cada tetrâmero, contém dois tipos de ânions de gliceróxido independentes de simetria. Um tipo é a quelatação de um único íon de Ca^{2+} através dos átomos de oxigênio 01 e 02, e o átomo de oxigênio restante 03 aponta para o exterior do tetrâmero. O segundo tipo de ânion gliceróxido compreende um átomo de oxigênio (05) ligado a três átomos de Ca^{2+} de um agrupamento único; no entanto, os dois átomos de oxigênio remanescentes (04 e 06) estão ligados para apenas um Ca^{2+} (LEÓN-REINA et al., 2013).

De acordo com Kawashima; Matsubara, Honda, (2009), durante a reação de transesterificação alcalina, o DGCa funciona como catalisador principal por ser mais reativo quando comparado ao CaO. Uma vez que ao longo da transesterificação a fase ativa do catalisador de base sólida óxido de cálcio muda para o gliceróxido cálcio (KOUZU et al., 2010a). Característica a qual está diretamente ligada a um maior percentual de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos. Em conformidade com Ferrero et al. (2015), misturas de ésteres tendo o DGCa como catalisador, geralmente apresenta um percentual de conversão mais elevado quando comparado com as misturas tendo o CaO como catalisador. Tal fato pode ser atrelado ao menor tempo de indução catalítica necessário para o DGCa obter a energia de ativação crucial para acelerar a conversão dos triglicerídeos em ésteres. Nesse contexto, a FIGURA 4 evidencia graficamente a cinética catalítica reacional da transesterificação tendo o CaO e formação do DGCa a qual está correlacionada com a obtenção dos maiores teores de ésteres.

FIGURA 4 - GRÁFICO DA CINÉTICA CATALÍTICA DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA PELO CaO



Fonte adaptada de Kouzu; Hidaka, (2012).

3.7.1 Vantagem da utilização DGCa

Segundo Lukić et al. (2016), a principal vantagem da utilização do DGCa como catalisador em metanólise, está relacionada com a taxa inicial da transesterificação. Fato esse possivelmente devido à redução na resistência da transferência mássica o que pode favorecer a conversão dos triglicerídeos em éster durante a reação de transesterificação (LUKIĆ et al., 2016).

Em conformidade com Ferrero et al. (2015), a utilização do glicerol no preparo do catalisador a partir do óxido de cálcio, permite uma maior eficiência catalítica uma vez que o glicerol reduz o envenenamento das espécies ativas pelas moléculas de dióxido de carbono e água simultaneamente.

De acordo com Lukić et al. (2016), a maior atividade catalítica do DGCa é supostamente explicada assumindo que acontece uma interação entre os íons de cálcio e gliceróxido, criando uma superfície com sítios hidrofóbicos e hidrofílicos com as ligações de hidrogênio favorecendo a aproximação das moléculas de metanol e triglicerídeos. Característica diferente na utilização do CaO como catalisador, uma vez que, ao utilizar o CaO como catalisador, apenas

as moléculas do metanol têm facilidade de aproximarem-se a superfície do catalisador, diminuindo a acessibilidade das moléculas de triglicerídeos.

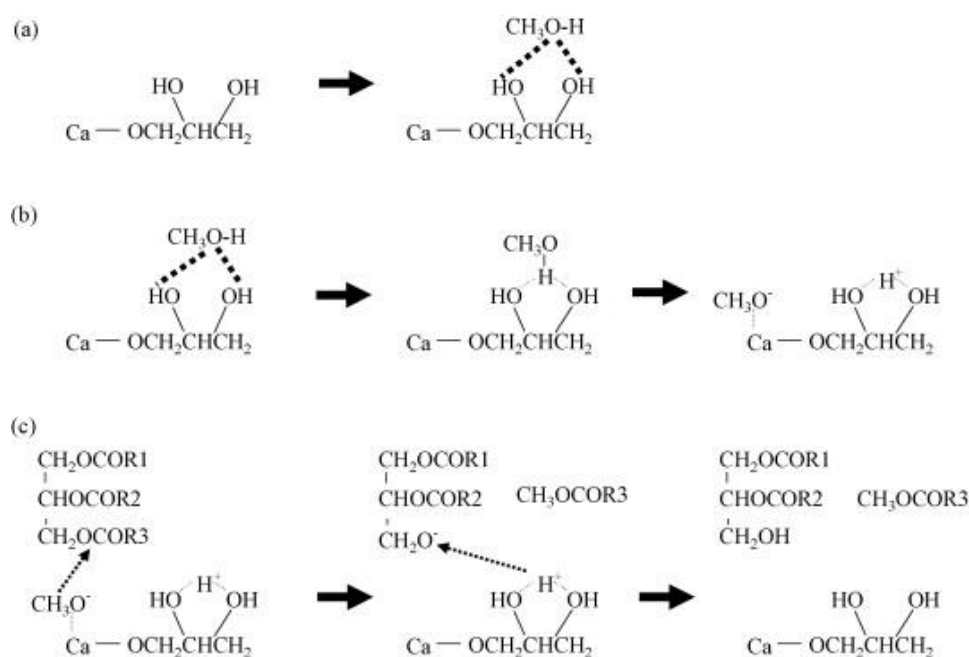
Segundo Lukić et al. (2016), a diminuição da resistência que regula a taxa de transferência mássica no início do processo de transesterificação foi explicado pelo ação emulsificante do DGCa, conduzindo a uma diminuição dispersão entre as fases contendo o metanol e o óleo, favorecendo a criação de uma grande área interfacial entre estes reagentes. Devido a tal característica, o DGCa apresenta uma maior interação química o que pode contribuir e justificar seu maior poder catalítico quando comparado ao CaO.

3.7.2 Mecanismo de reação do DGCa

O mecanismo de transesterificação catalisada por uma base em reações homogêneas é bem estabelecida, em contra partida, o mecanismo na superfície de catalisadores sítios básicos em estado sólido permanece controverso (LEÓN-REINA et al., 2013). De acordo León-reina et al. (2013), existem dois mecanismos principais que propõem a ação na superfície de catalisadores em estado sólido: (I) Mecanismo de Langmuir-Hinselwood (LH) e (II) mecanismo e-Rideal Eley (ER). Desprezando a natureza exata do mecanismo, ambos têm algumas características em comuns. Em ambos mecanismos propostos, (i) O metanol é adsorvido quimicamente e seguidamente ativado por sítios básicos presentes na superfície, formando um nucleófilo metóxido, e (ii) A molécula de triglicerídeo aproximar-se da superfície de ambos para reagir. Segundo o mecanismo (ER) essa reação acontece com os metóxidos ativados. Por outro lado, de acordo com o mecanismo (LH) a interação acontece quimicamente na superfície de um local próximo ao da espécie metóxido para reação subsequente com o mesmo (LEÓN-REINA et al., 2013). De acordo Marinković et al. (2016), no mecanismo de ER, a reação é realizada por um captador direto da espécie a partir da superfície da molécula na fase líquida, por outro lado, no mecanismo LH, os reagentes são adsorvidos primeiramente na superfície do catalisador e, em seguida, reagem pela dessorção do produto, formando assim a estrutura catalítica. Segundo Sánchez-cantú et al. (2014), a estrutura cristalina do DGCa é composta de tetrâmeros isolados unidos por ligações de hidrogênio. Quando

a estrutura de cristal de DGCa é interrompida na superfície, átomos de oxigênio não protonados (expostos) formam-se. Estes ânions de oxigênios básicos, ausentes no CaO, são muito reativos e podem facilmente reagir com o átomo de H do grupo OH presente no metanol, dando origem a um ânion (metóxido) na superfície. Em seguida, grupos nucleofílicos atacam um dos grupos carbonila da molécula de triglicerídeo criando uma molécula diglicerídeo e um éster. Este processo ocorre sequencialmente, com a formação de monoglicéridos e glicerol e moléculas de ésteres (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2014). A FIGURA 5 demonstra o possível mecanismo da reação de transesterificação a partir de óleo vegetal com um excesso de metanol, catalisada pelo digliceróxido de cálcio.

FIGURA 5 - POSSÍVEL MECANISMO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÓLEO VEGETAL CATALISADA PELO DGCa



(a) Adsorção de metanol pelo catalisador; (b) Abstração do próton pelos sítios básicos; (c) Reação nucleofílica com o ânion do metóxido seguida pela estabilização do ânion pela ação do próton. FONTE: (KOUZU et al., 2008b).

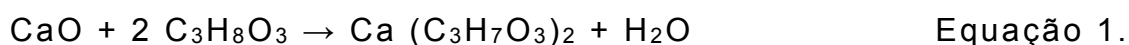
3.7.3 Síntese do DGCa

Segundo Lukić et al. (2016), o DGCa pode ser obtido por tratamento mecanoquímico de CaO e glicerol. A mecanoquímica é uma técnica geralmente utilizada para a preparação de inúmeros materiais, incluindo os catalisadores. A mecanoquímica é uma técnica simples, onde o material passa por uma moagem

(tratamento mecânico) e conseqüentemente adição do glicerol ao CaO (tratamento químico). No entanto, o tratamento mecanoquímico pode afetar as propriedades físico-químicas do produto final (LUKIĆ et al., 2016).

De acordo com Sánchez-cantú et al. (2014), o DGCa é normalmente produzido por CaO e glicerina formada durante a reação de transesterificação. No entanto, a literatura divulga que o DGCa pode também ser produzido a partir das misturas de Ca(OH)₂ ou de CaO/Ca(OH)₂ misturas com a glicerina externamente ao ambiente reacional da transesterificação. Em conformidade com Kouzu et al. (2008b), para facilitar o manuseamento do catalisador de base sólido, recomenda-se primeiramente a conversão de CaCO₃ a CaO, e posteriormente ao DGCa por imersão em uma solução contendo metanol e glicerol, o qual será tão ativo e tolerante a exposição ao ar atmosférico como o catalisador recolhido na transesterificação.

Segundo León-reina et al. (2013), a Equação 1 evidencia a estequiometria da síntese do digliceróximo de cálcio a partir do óxido de cálcio.



É sabido que para a síntese do DGCa, necessita-se CaO e glicerina em excesso de metanol durante a transesterificação. Dessa forma, a síntese do DGCa fora do sistema reacional da transesterificação utilizando a casca de ovo como fonte de CaCO₃ para a obtenção de CaO e posteriormente, impregnação com a glicerina bruta, coproduto na síntese de biodiesel seria uma alternativa de extrema importância visando a diminuição do custo de produção e principalmente biorremediação. Uma vez que as indústrias de biodiesel vêm gerando elevadas quantidades de glicerol, e para gerir essa abundância, muitas indústrias têm purificado o glicerol, ou convertido em produtos químicos de maior valor agregado. No entanto o mercado consumidor de glicerina não tem capacidade de absorver todo volume de glicerina proveniente da produção de biodiesel. Dessa maneira, a utilização da glicerina bruta coproduto da síntese de biodiesel para a síntese do DGCa, seria uma alternativa de grande importância diminuição do custo de produção Teng et al. (2016), e principalmente uma alternativa de biorremediação da glicerina.

3.7.4 Glicerina

O glicerol é um líquido oleoso, viscoso, inodoro, incolor, e de sabor xaroposo-doce, também conhecido como propano-1,2,3-triol de acordo com a IUPAC, e comercialmente por glicerina. A glicerina é principal componente presente triglicérides, encontrado na gordura animal, óleo vegetal, ou óleo bruto (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JUNIOR, 2013).

O termo “glicerol” é aplicável apenas quando se refere ao composto puro, por outro lado, o termo “glicerina” geralmente é aplicado em produtos comerciais purificados, diferindo-os em aroma, cor, vestígios de impurezas e teor de glicerol (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JUNIOR, 2013). O glicerol é produzido em duas formas: glicerina naturais (subproduto de produção de ésteres metílicos de ácido graxos) e glicerol sintético (a partir do propileno). Glicerol natural, inicialmente produzido na forma bruta a qual contém vestígios de água e outros resíduos, como impurezas (dependendo do processo de produção) (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JUNIOR, 2013).

Segundo Ortiz et al. (2013), o glicerol bruto compreende uma mistura de inúmeros constituintes, como: metanol, água, sais inorgânicos, ácidos graxos livres, que não reagiram (mono, di e triglicérides), e ésteres metílicos.

De acordo com Teng et al. (2016), o glicerol coproduto da síntese de biodiesel normalmente apresenta uma pureza que varia de 40 - 70 %, podendo chegar a concentração de 80% posteriormente a um tratamento com ácido.

Nos últimos anos, o volume de glicerol bruto demandado para o setor industrial (alimentício, cosmético e fármaco) não teve a mesma expansão que a produção de biodiesel (MASSA et al., 2013). De acordo com ANP (2016), em 2015, foram gerados 346,8 mil m³ de glicerina como subproduto na produção de biodiesel (B100), 11,2 % a mais que em 2014

Segundo a revista Biodieselbr (2015), o volume de glicerol bruto exportado e glicerol no ano de 2014 foi de 22,5 e 5,2 mil toneladas respectivamente. Volume esse inferior ao gerado do coproduto da produção de biodiesel no mesmo ano.

O acúmulo de glicerina no mercado interno brasileiro contribuiu para a redução de seu custo, elevando assim o interesse de utilizá-la como matéria-

prima para inúmeros processos industriais (oxidação, esterificação, eterificação, hidrogenólise, polimerização, cloração e desidratação) tendo por objetivo a síntese de inúmeros produtos químicos de maior valor agregado (MASSA et al., 2013). Mesmo assim, torna-se imprescindível novas alternativas de uso tendo o glicerol bruto produzidos em excesso nas usinas de biodiesel (SETYAWAN et al., 2016). Visto que a glicerina coproduto da produção de biodiesel, apresenta um enorme potencial de substituir a glicerina convencional proveniente do processo de refino de produção do petróleo e gás natural (GAURAV et al., 2017).

Dessa forma, a utilização da glicerina bruta, coproduto da produção de biodiesel, óxido de cálcio proveniente da casca de ovo, resíduo da indústria alimentícia como matéria-prima para a síntese do DGCa, catalisador para a síntese de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura, seria uma forma eficiente de remediação de três passivos ambientais, além de diminuição do custo de produção do biodiesel. Dessa forma, favorecendo uma maior representatividade do biodiesel na matriz energética brasileira.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 OBTENÇÃO E ARMAZENAMENTO DOS ÓLEOS RESIDUAIS DE FRITURA

Os óleos residuais de fritura foram provenientes de doações de estabelecimentos comerciais e residências localizadas no município de Palotina Oeste do Paraná. Após as coletas os óleos passaram por um processo de filtragem utilizando papel filtro quantitativo com auxílio de uma bomba a vácuo. Tal procedimento teve como intuito, remover possíveis impurezas presentes na fonte lipídica. Concomitantemente ao processo de filtragem os óleos de fritura foram transferidos para garrafas de Polietileno tereftalato (PET), acondicionando-os em uma geladeira a uma temperatura de -6°C .

Na Tabela 1 estão apresentadas algumas características físico-química do material lipídico utilizado como matéria-prima.

TABELA 1 - CARACTERÍSTICA DO ÓLEO RESIDUAL UTILIZADO NAS SÍNTESES DAS MISTURAS DE ÉSTERES

Índice de acidez (mgKOH/g óleo)	Teor de água (mg/kg)	Densidade (kg/m ³)
1,1058 ± 0,011	642 ± 4,243	914,3 ± 4,738

FONTE: o autor (2018).

Características do óleo residual essas superiores as recomendadas para a síntese de biodiesel por catálise básica. Uma vez que estudos citam que para realização da reação de transesterificação homogênea básica as matérias-primas devem apresentarem um índice de acidez máximo de 1,0 mg KOH/g óleo e isenção de umidade. Visto que, mesmo uma pequena quantidade de água (0,1%) na reação de transesterificação básica de óleo vegetal diminuirá a conversão de éster, devido a consome catalisador, formação de sabão e concomitantemente diminuição no rendimento do éster, além de ocasionarem problemas com a qualidade do produto (DEMIRBAS, 2009).

4.2 PREPARO DA MATÉRIA-PRIMA DO CATALISADOR

As cascas de ovos residuais foram coletadas nos estabelecimentos comerciais do município de Palotina - PR. Após as coletas, as cascas de ovos foram acondicionadas no Laboratório de Produção de Biocombustíveis - LPB da Universidade Federal do Paraná – Setor – Palotina – PR.

Após o armazenamento, as cascas de ovos foram lavadas com água potável corrente no intuito de remoção de possíveis impurezas, em seguida secas em estufa a 105 ± 5 °C durante 2 h (NIJU et al., 2014). Decorrido esse período, o material remanescente foi triturado no moinho de facas até a obtenção de um pó na granulometria de 355µm.

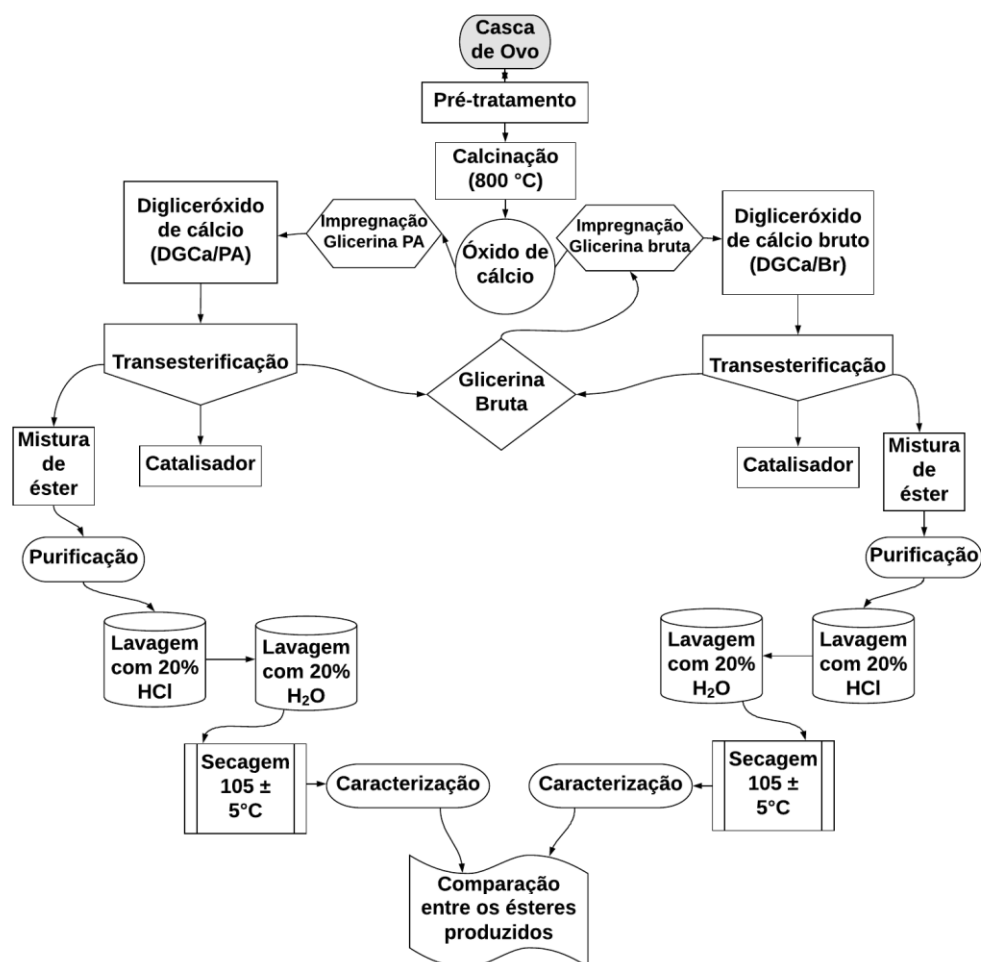
Vale ressaltar que a granulometria inicial de 355µm das cascas de ovo foi definida após testes iniciais de eficiência catalítica do DGCa sintetizado com diferentes granulometrias.

4.2.1 Obtenção do CaO a partir da casca de ovo

Para a obtenção do óxido de cálcio proveniente da casca de ovo utilizou-se do processo de calcinação empregando uma rampa de aquecimento (aquecimento 10 °C / min até 150 °C, permanecendo por 120 min, seguidamente aqueceu 10 °C / min até 500 °C, permanecendo 240 min, e concomitantemente aquecimento 10 °C / min até 800 °C durante 240 min, metodologia adaptada Viriya-empikul et al. (2010); Wei, Xu e Li (2009).

Nesse contexto, a FIGURA 6 evidencia o fluxograma simplificado das etapas da referida pesquisa.

FIGURA 6 - FLUXOGRAMA COM AS ETAPAS REALIZADAS NA PESQUISA



FONTE: o autor (2018).

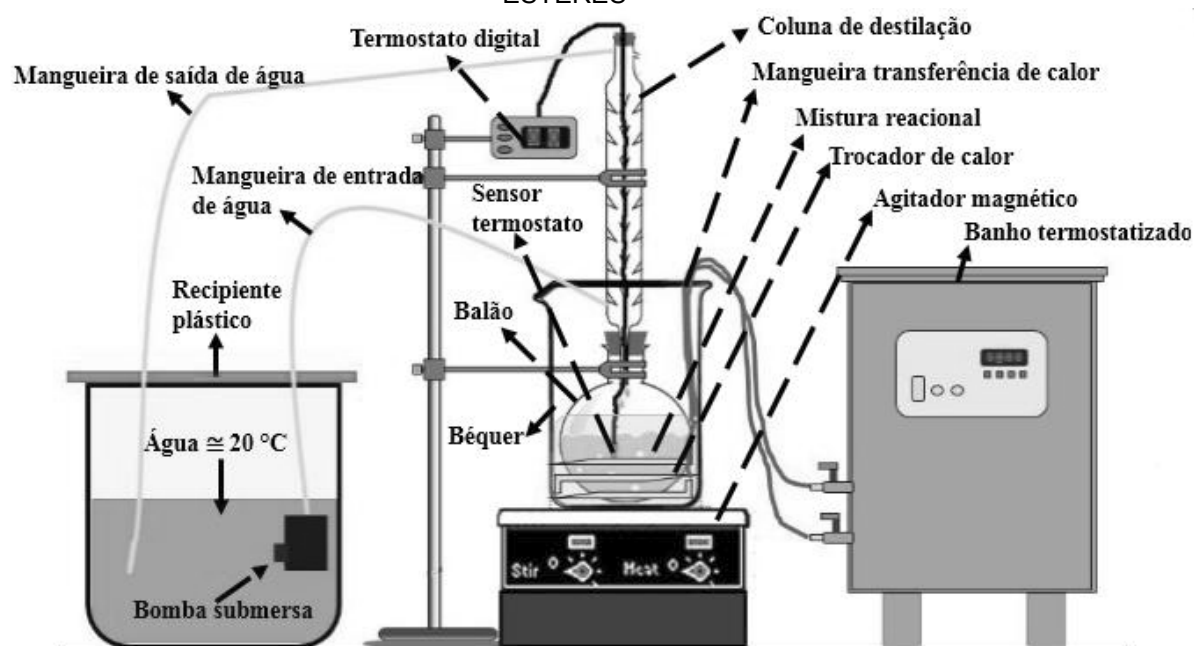
Vale ressaltar que realizou-se procedimentos de calcinação anteriores com 800 e 1000 °C sem rampa de aquecimento durante 4 e 6h, visando a obtenção do óxido de cálcio a partir do CaCO_3 presente nas cascas de ovo. No entanto, os produtos das calcinações não apresentaram o aspecto visual (cor branca) como citado por Khemthong et al. (2012).

4.2.2 Produção do DGCa com glicerina pura e bruta via impregnação úmida

Para produção do digliceróxido de cálcio a partir da glicerina pura (DGCa/PA) utilizou-se da imersão de 3 g de óxido de cálcio juntamente com 30 mL (37,8 g) de glicerina P.A. (ACS 99,5%) e 30 mL de metanol (99,9% UV/HPLC). Por outro lado, para a síntese do digliceróxido de cálcio a partir da glicerina bruta (DGCa/Br) 3 g de óxido de cálcio, 30 mL (37,8 g) de glicerina bruta

(coproduto da síntese se éster tendo o DGCa/PA como catalisador) e 30 mL de metanol (99,9% UV/HPLC). Para realização do processo de impregnação úmida, utilizou-se de um balão de fundo redondo de volume máximo de 100 mL acoplado com um sistema de refluxo de metanol em banho-maria (FIGURA 7) durante 2 horas sob pressão atmosférica e agitação constante de 100 rpm a uma temperatura de 58 ± 2 °C metodologia adaptada de Kouzu et al. (2008a); Sánchez-Cantú et al., 2014. Posteriormente ao início da impregnação o CaO sólido dissolveu-se lentamente ao metanol e glicerol. Passados alguns minutos, notou-se uma turbidez e seguidamente uma mistura levemente amarelada foi notada. Por fim, após o período reação, obteve-se por filtração compostos sólidos de cor branco amarelado de acordo com o citado por León-reina et al. (2013). Após a obtenção do material catalítico, e armazenou-os em dessecador por 12 h até a sua utilização. A FIGURA 7 evidencia graficamente o sistema reacional utilizado da produção do catalisador (DGCa) e misturas de ésteres.

FIGURA 7 - SISTEMA REACIONAL UTILIZADO DA PRODUÇÃO DO DGCa E MISTURAS DE ÉSTERES



FONTE: o autor (2018).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS DIGLICERÓXIDOS DE CÁLCIO SINTETIZADOS

4.3.1 Fisissorção de N₂

Primeiramente, as amostras dos DGCa (DGCa/PA e DGCa/Br) sintetizados foram submetidas a um processo de secagem em estufa à 80 °C durante 72 h. Decorrido esse período, as amostras foram acondicionadas equipamento Nova 2000^e da Quantachrome do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis - LABCATPROBIO da Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina, e sujeitadas a um pré-tratamento a 80 °C por 4 h sob vácuo para retirar toda umidade e espécies adsorvidas da superfície do material. Em seguida, as análises das isotermas de adsorção/dessorção foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido (N₂).

Vale ressaltar que utilizou-se o pré-tratamento das amostras sob vácuo a uma temperatura de 80 °C inferior a usualmente empregada (100 °C) devido ao processo de caramelização evidenciado após a exposição das amostras provenientes da glicerina pura a 100 °C.

As áreas específicas dos compostos produzidos foram determinadas a partir do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Por outro lado, para obter resultados referente ao volume e diâmetro de poros do material catalítico produzido, empregou-se o método de adsorção BJH (Barret-Joyer-Halenda) (BARRET; JOYER; HALENDA, 1951).

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) E Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

Para identificar e caracterizar as superfícies dos materiais sintetizados, utilizou-se de um microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440 e do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis - LABCATPROBIO da Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina. Para isso, as amostras (em forma de pequenas partículas aglomeradas) foram espalhadas sobre uma fita de carbono dupla face, e posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (“*sputtering*”) (ALVES et al., 2014).

Para análise semiquantitativa elementar utilizou-se a Espectrometria de Raios x por Energia Dispersiva utilizado o equipamento Penta FET Precision da OXFORD INSTRUMENTS do Laboratório de Catálise e Produção de Biocombustíveis - LABCATPROBIO da Universidade Federal do Paraná - Setor Palotina.

4.3.3 Perda mássica do catalisador por lixiviação

Para avaliação da lixiviação dos possíveis materiais catalíticos sintetizados (em duplicata), utilizou-se do equipamento Soxhlet, sob refluxo de 250 mL de metanol. Para tal procedimento, pesou-se 3,6 g do DGCa/PA e DGCa/Br, acondicionou-os em sacos de papel filtro quantitativo, e seguidamente inseriu-os no Soxhlet em refluxo de metanol por diferentes períodos (1, 2, 5 e 6 h). Após este período, o material remanescente nos sacos foram acondicionados em uma estufa a uma temperatura de 100 ± 5 °C durante 24 h e posteriormente pesado metodologia adaptada de Ranucci et al. (2015); Alves et al. (2014).

4.4 PRODUÇÃO DA MISTURA DE ÉSTERES

As reações de transesterificação alcalina foram realizadas em um sistema de refluxo de metanol (FIGURA 7) contendo um balão de fundo redondo de capacidade máxima de 250 mL em banho-maria. Os procedimentos reacionais tiveram como parâmetros fixos: 120 g de óleo residual de fritura, metanol excesso (razão molar álcool / óleo de 6: 1), agitação constante de 100 rpm e temperatura reacional de 63 ± 1 °C durante 180 min variando o catalisador (DGCa/PA e DGCa/Br) nas concentração de 1, 3, 5 e 15 % m/m) em função da massa inicial do material lipídico metodologia adaptada de Nair et al. (2012); Kouzu et al. (2010a).

Vale ressaltar as concentrações dos catalisadores utilizadas na reação de transesterificação foram estabelecidas em reações testes anteriores (mesmas condições reacionais) considerando o teor de ésteres via cromatografia gasosa das misturas sintetizadas.

4.4.1 Reutilização do catalisador

Os testes de reutilização (duplicata) e dos catalisadores foram realizados em 3 ciclos pela transesterificação básica em condições reacionais semelhantes a síntese das misturas de ésteres (120 g de óleo, excesso de metanol razão molar 6:1, 15% dos catalisadores, temperatura de 63 ± 1 °C, agitação de aproximadamente 100 rpm com duração de 3 h).

Vale ressaltar que utilizou-se 15% (m/m) dos catalisadores produzidos com base em resultados relacionados aos teores de ésteres obtidos em reações anteriores.

Destaca-se também que, no intuito de estudar a regeneração dos catalisadores sintetizados, bem como, investigar a influência do teor de água nos óleos residuais de fritura na síntese de biodiesel, utilizou-se óleos residuais com um maior teor de água e índice de acidez (Tabela 2). Uma vez que, desde a década de 1970 observou-se que um pequeno volume de água adicionado ao meio reacional pode aumentar a atividade de álcool quando óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos são utilizados como catalisadores básicos sólidos (MARINKOVIĆ et al., 2016). Fato esse atribuído à atividade do OH básico (MARINKOVIĆ et al., 2016).

TABELA 2 - CARACTERÍSTICA DO ÓLEO RESIDUAL UTILIZADO COMO MATÉRIA-PRIMA PARA TESTE DE REÚSO DO CATALISADOR

Índice de acidez (mg KOH/ g óleo)	Teor de água (mg/kg)	Densidade (kg/m³)
1,2572 ± 0,055	754 ± 4,242	921,0 ± 8

FONTE: o autor (2018).

Vale ressaltar que para deixar mesma proporcionalidade mássica entre o material lipídico e o percentual no sistema reacional durante a regeneração do catalisador, reduziu-se a massa inicial do óleo residual 120, 100, 84 e 72 g reação, regeneração I, II e III respectivamente.

4.4.2 Purificação do biodiesel

Após o tempo reacional da transesterificação, removeu-se o catalisador da mistura remanescente por filtragem em papel filtro quantitativo (Unifil) com auxílio de uma bomba a vácuo. Em seguida, a mistura remanescente foi transferida para um funil de separação, permanecendo em repouso durante 24 h. Decorrido esse período, separou-se a fase glicérica da fase éster, a primeira foi acondicionada em geladeira a $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posteriormente ser utilizada na impregnação do CaO proveniente da casca de ovo. A fase éster foi quantificada e concomitantemente lavada durante 3 min com volume de 20% (v/v) de uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 5% em temperatura ambiente e agitação de 100 rpm. Decorrido esse período, transferiu-se a mistura para um funil de separação, deixando-as repousar por 60 min. Após o tempo de decantação, removeu a fase inferior (em sua maioria a solução ácida), e filtrou-se a mistura remanescente com papel filtro quantitativo.

Em seguida, a fase éster foi quantificada e lavada com 20% (v/v) de água destilada a uma temperatura de 65°C durante 3 min em agitação de 100 rpm. Após o tempo de lavagem, transferiu-se a mistura remanescente para um funil de separação repousando por 60 min. Após o tempo de decantação, retirou-se a fase inferior do funil (em sua maioria água), e filtrou-se a mistura remanescente. Por fim, a mistura de éster foi desidratada, para isso acondicionou-as em estufa a uma temperatura de $105 \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.

Vale salientar que a lavagem da mistura de ésteres com a solução de HCl, bem como a lavagem com água teve com o intuito remover possíveis vestígios do DGCa presente na fase éster.

4.4.3 Caracterização da mistura de ésteres

4.3.3.1 Índice de acidez

O índice de acidez das misturas de ésteres sintetizadas foi realizado pelo método titulométrico segundo a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

4.4.3.2 Massa específica à 20°C

A massa específica das misturas de ésteres sintetizadas foi realizada segundo ABNT NBR 14065, ABNT NBR 7148, NBR14065 utilizando um densímetro automático digital marca Mettler Toledo modelo Densito 30PX segundo o trabalho de Chhetri e Watts (2012).

4.4.3.3 Teor de água

O teor de água das misturas de ésteres produzidas foi determinado pelo método de titulação coulométrica utilizando um titulador automático Karl Fischer de marca Mettler Toledo modelo V20 tendo como agente titulante Panreac Aquametric e metanol grau HPLC marca Vetec de acordo com as normas ASTM 6304 e EN ISO 12937 segundo a metodologia Fregolente, Fregolente e Maciel (2012).

4.4.3.4 Teor de éster

A análise de teor das misturas de ésteres sintetizadas foi realizada via norma EN 14103 adaptada com o padrão interno C₁₇. Utilizou-se um cromatógrafo da marca Perkin Elmer (Clarus® 680) equipado com um detector de ionização de chama (FID) com uma coluna capilar (Perkin Elmer - Elite Wax, 30m × 0,25mm x 0,5mm). A temperatura do forno variou de 160°C à 230°C a uma velocidade de 5°C min⁻¹ durante 6 min⁻¹, volume de concentração, em mg/mL, da solução de heptadecanoato de metila (5.3), injeção da amostra de 2 mL, em 1:50 modo de divisão, tendo um fluxo do gás transportador de 1,5 mL/min⁻¹. Para determinar o teor de éster utilizou-se a Equação 2.

$$C = \frac{(\Sigma A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

ΣA= Somatória das áreas de todos os picos;

A_{EI} = Área do padrão (C₁₇);

C_{EI} = Concentração, em mg/mL, da solução usada;

V_{EI} = Volume em mL da solução usada na análise;

m = Massa em mg da amostra.

4.4.3.5 Análise estatística

Para verificar a diferença estatística entre as variáveis estudadas, utilizou-se teste de comparação de médias e teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade usando o *Software* Sisvar 5.6.

Vale ressaltar que todas as reação de transesterificação metílica alcalina foram realizadas em triplicata e as análise foram realizadas em duplicatas.

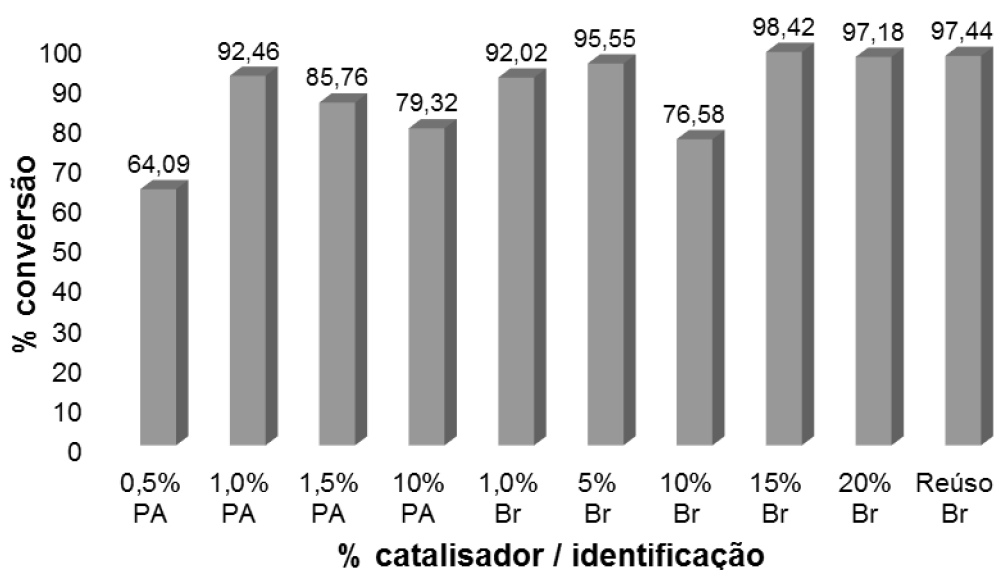
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 RESULTADOS PRELIMINARES

No intuito de obter resultados relacionados ao percentual de catalisador de maior eficiência na conversão dos triglicerídeos em ésteres, realizou-se 10 reações de transesterificação em duplicata, tendo como parâmetros fixos, a massa do material lipídico (120 g), razão molar álcool /óleo (6:1), agitação (100 rpm), diferentes concentrações de catalisador (0,5, 1, 1,5, 5 e 15 20% e um reúso do catalisador) na granulometria passante na malha de abertura de 355 μ m.

Nesse contexto, a FIGURA 8 destaca os resultados preliminares do teor de éster médio das misturas sintetizadas tendo o DGCa/PA e o DGCa/Br.

FIGURA 8 - TEOR DE ÉSTER MÉDIO DAS MISTURAS DE SINTETIZADAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DOS CATALISADORES SINTETIZADOS



Onde PA = DGCa impregnado com metanol e glicerina P.A.; BR = DGCa impregnado com metanol e glicerina bruta bem como seu reúso 10% do 15% = ao reuso com 10% do catalisador da reação utilizando 15% BR. FONTE: o autor (2018).

Vale ressaltar que o material catalítico utilizado no reúso do catalisador foi 10% do material sólido remanescente da reação de transesterificação de óleos residuais tendo 15% do DGCa/Br como catalisador.

A partir da FIGURA 8 observa-se uma variação no teor de éster médio nas misturas sintetizadas. Percebe-se que o maior teor de éster (92,46%) utilizando o DGCa/PA foi evidenciado utilizando a concentração de 1% (m/m).

Em contrapartida, o maior teor de éster usando o DGCa/Br como catalisador foi evidenciado ao usar a concentração de 15% (98,42%). Resultado esse significativo uma vez que superou o percentual mínimo de 96,5 % de éster estabelecido pelos órgãos fiscalizadores EN na Europa, ASTM nos EUA e ANP no Brasil.

No entanto, quando utilizou-se 1% do DGCa/Br, o resultado do teor de éster obtido foi de 92,02%, resultado o qual assemelhou-se ao utilizando a mesma concentração do DGCa/PA (92,46%).

O DGCa/Br evidenciou também uma elevada eficiência em seu reuso sem ativação dos sítios catalítico 97,44%. Resultados os quais evidenciaram o potencial catalítico do DGCa/Br na síntese da mistura de ésteres tendo como matéria-prima óleos residuais de fritura.

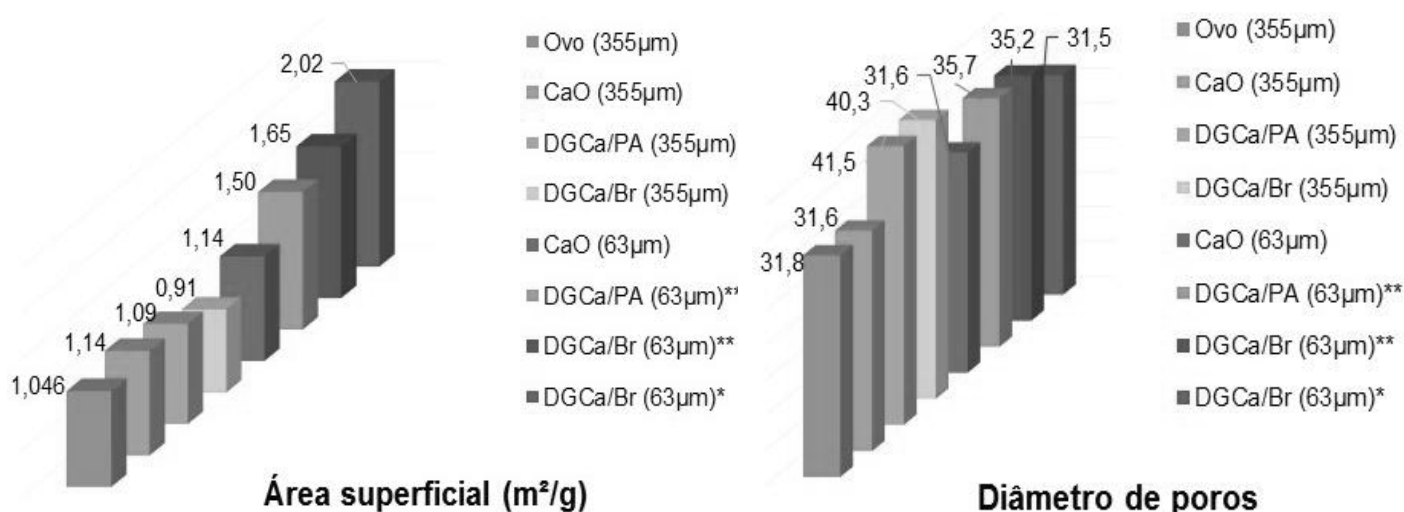
Nesse contexto, visando obter informações sobre a influência da aglomeração e do tamanho das partículas dos compostos catalisadores produzidos no teor de éster das misturas sintetizadas, utilizou-se dos procedimentos de redução de granulometria na passante na malha de abertura 63µm maceração dos catalisadores antes e depois da impregnação úmida no processo de transesterificação nas concentrações 1 e 15% m/m.

A partir dos resultados da cromatografia gasosa, notou-se que o maior teor médio de éster (acima de 96%) foi evidenciado quando utilizou-se os catalisadores (DGCa/PA e DGCa/Br) na granulometria passante na malha 355µm. Por outro lado, ao diminuir o tamanho das partículas catalíticas para passante na malha de abertura 63µm, as misturas de ésteres remanescente apresentaram uma diminuição no teor de éster, sendo evidenciado um teor médio de éster de 82 e 80% de ésteres utilizando 15 do DGCa/Br e 1% DGCa/PA, respectivamente. Resultados que induziram que o potencial catalítico pode ser influenciado pela granulometria do catalisador bem como pela compactação. Tal diminuição no teor de éster foi possivelmente influenciada pelo aumento do caráter higroscópico proporcionado pela expansão da área específica em decorrência do processo de maceração o que pode ter favorecido o bloqueio ao sítios ativos. Dessa forma, afetando a disponibilidade de sítios e concomitantemente diminuição dos teores ésteres ao final da reação de transesterificação. Uma vez que os maiores percentuais de éster obtidos, foram

utilizando os utilizando os DGCa/PA e DGCa/Br com a granulometria passante na malha de 355 μ m tendo os mesmos parâmetros reacionais.

Nesse contexto a FIGURA 9 demonstra um comparativo da área superficial e diâmetro de poros da casca de ovo, CaO, e DGCa/PA, DGCa/Br nas granulometrias passantes nas malhas 63 e 355 μ m.

FIGURA 9 - COMPARATIVO DA ÁREA SUPERFICIAL E DIÂMETRO DE POROS DA CASCA DE OVO, CaO, E DGCa/PA, DGCa/Br EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS



Onde: (*) Maceração antes da impregnação; (**) Maceração anteriormente e posteriormente a impregnação. FONTE: o autor (2018).

A partir da FIGURA 9 percebe-se que os resultados referentes ao diâmetro de poros foram inversamente proporcionais aos resultados da área superficial do material catalítico. Resultado esse condizente com a literatura.

5.2 PERDA MASSA DURANTE A CALCINAÇÃO

Após o processo de calcinação a 800°C da casca de ovo na granulometria passante na malha 355 μ m, o material remanescente apresentou uma perda mássica significativa de 46,33 \pm 0,31%.

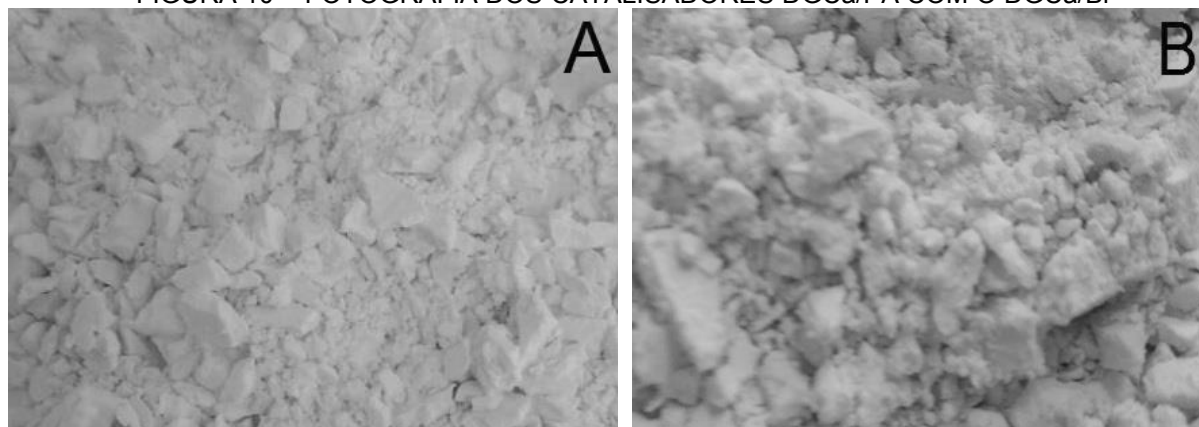
Quando comparada a perda durante a calcinação do referido trabalho com as citadas na literatura, percebe-se que o percentual de perda mássica no referido trabalho (46,33%) foi inferior a perda de massa de 50% citado por Khemthong et al. (2012), bem como a perda evidenciada por Engin, Demirtaş e Eken (2006), (43% de perda em peso). Perda essa justificado por Engin,

Demirtaş e Eken (2006), onde, até a temperatura de 599,85 °C, acontece perda mássica devido à evaporação de H₂O, e degradação proteica com liberação de pequenas quantidades de CO, CO₂ amônia NH₃, CH₃, SH. Temperatura acima de 599,85 °C, a perda mássica está relacionada a evaporação do CO₂ proveniente do carbonato de cálcio, por conseguinte a perda mássica em temperatura acima de 749,85 °C, a perda é resultante da conversão do CaCO₃ em CaO estável. Segundo Murakami et al. (2007), a perda mássica durante o processo de calcinação do CaCO₃ industrial (a partir de rochas calcárias) é menor que a perda de massa do CaCO₃ a partir da casca de ovo (41,7 e 42,5% respectivamente). Além disso, o CaCO₃ industrial decompõe-se a temperatura 30 °C inferior ao carbonato de cálcio a partir da casca do ovo (749,9 e 771,5 °C respectivamente) (MURAKAMI et al., 2007). Tal fato pode apontar uma maior estabilidade térmica do CaCO₃ proveniente da casca de ovo.

5.3 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

Embora não foram observadas modificações significativas nas áreas superficiais das amostras da casca de ovo, óxido de cálcio, bem como no DGCa/PA e DGCa/Br. No entanto, notou-se alterações nas colorações e morfologia do DGCa/PA em relação DGCa/Br. Nesse contexto, a FIGURA 10 evidencia um comparativo entre o DGCa/PA com o DGCa/Br.

FIGURA 10 - FOTOGRAFIA DOS CATALISADORES DGCa/PA COM O DGCa/Br



Onde: (A) DGCa/PA; (B) DGCa/Br. FONTE: o autor (2018).

A partir da FIGURA 10 nota-se que o DGCa/PA demonstra visivelmente um composto sólido de coloração branca amarelada uniforme, por outro lado, o DGCa/Br mostrou-se um sólido com aglomerados mais dispersos de coloração branco-alaranjado. Esse resultado pode induzir que a pureza da glicerina pode interferir na coloração dos produtos sintetizados.

5.4 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

5.4.1 Análises de área de superfície (BET)

A Tabela 3 apresenta os resultados referentes as análises da área superficial e diâmetro de poros da matéria-prima (casca de ovo), CaO, bem com os catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br.

Por meio dos resultados obtidos pelo método BET, observou-se que as cascas de ovos, bem como seus derivados apresentaram áreas superficiais e volumes de poros baixa como também evidenciado por Khemthong et al. (2012).

Segundo Khemthong et al. (2012), tais características desses compostos derivados de CaO juntamente com sua elevada força básica é o que possivelmente torna-os reativos na reação de transesterificação.

TABELA 3 - ÁREA SUPERFICIAL E DIÂMETRO DE POROS DA CASCA DE OVO, CaO E DGCa/PA E DGCa/Br

Análises	Casca de ovo	CaO	DGCa/P.A.	DGCa/Br
Área de superfície (m ² /g)	1,046	1,14	1,091	0,905
Diâmetro de poros (Å)	31,8	31,6	41,5	40,3

FONTE: o autor (2018).

Observa-se na Tabela 3 que as áreas superficiais das amostras da casca de ovo (sem o processo de calcinação), o óxido de cálcio a partir da casca de ovo, o DGCa/P.A. e DGCa/Br, apresentaram poucas alterações nas áreas superficiais 0,905 - 1,14 (m²/g). Baixas áreas superficiais de produtos após o processo de calcinação também foi evidenciada por Viriya-empikul et al. (2010).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, percebe-se uma pequena elevação na área superficial após o processo de calcinação tal resultado possivelmente em decorrência eliminação de compostos voláteis bem

como e conversão do CaCO_3 em CaO . Comprovação essa também evidenciada por Kawashima, Matsubara e Honda (2009), visto que a atividade catalítica do CaO é melhorada pelo emprego de tratamento térmico (calcinação), devido a remoção do carbonato e grupos hidroxilos de sua superfície.

Por outro lado, notou-se a partir da Tabela 3 que ao acrescentar o glicerol e metanol no CaO (formação dos DGCa) houve uma diminuição na área superficial. Esse fato possivelmente é em decorrência da interação glicerol, metanol (formação do DGCa) a qual ocorre na superfície do CaO .

Portanto, quando comparou-se a área superficial do DGCa/PA com a do DGCa/Br, notou-se que o DGCa/Br evidenciou uma menor área superficial. Tal resultado possivelmente em decorrência da presença de vestígios de moléculas de mono, di e triglicerídeos que não reagiram durante a transesterificação, metanol, cálcio lixiviado, H_2O e DGCa/PA na glicerina bruta a qual foi utilizada para a síntese do DGCa/Br. Visto que, tais moléculas podem facilmente interagir com a superfície do catalisador e, conseqüentemente, diminuir a área superficial da mesma. Uma vez que a presença de tais vestígios podem contribuir para o aumento da cristalinidade e conseqüentemente diminuição da área superficial específica.

No entanto, quando comparamos a área superficial da casca de ovo, CaO e DGCa encontrada nesse trabalho, com os resultados citados na literatura (Tabela 4) percebe-se uma similaridade nos resultados.

TABELA 4 - COMPARATIVO DA ÁREA DE SUPERFÍCIE DOS COMPOSTOS ESTUDADOS

Material	Área de superfície (m²/g)	Temperatura Calcinação (°C)	Fonte
Casca de ovo	0,8	-	Correia et al (2014)
CaO (Calcário)	1,1	800	Viriya-empikul et al (2010)
DGCa (Calcário)	1,3	800	Kouzu et al (2008b)
Casca de ovo	1,0	-	O autor
CaO (casca de ovo)	1,1	800	O autor
DGCa/PA	1,1	800	O autor
DGCa/Br	0,9	800	O autor

5.4.1.1 Diâmetro de poros

A partir da Tabela 3 observa-se que as amostras antes do processo de calcinação (casca de ovo) e após o processo de calcinação (óxido de cálcio) o não apresentou variação significativa em seus diâmetros de poros (31,8 e 31,6 Å, respectivamente). No entanto, quando comparado o diâmetro de poros do DGCa/PA e DGCa/Br com o diâmetro de poros da casca de ovo bem como o óxido de cálcio, notou-se um aumento no diâmetro de poros 41,5 e 40,3 Å, respectivamente. Tal fato possivelmente em decorrência da interação superficial entre o CaO e a glicerina. Uma vez que a porosidade representa a fração livre dentro das partículas porosas (KOLITCHEFF et al., 2017). De acordo com Sigurdson et al. (2009), aumento do tamanho dos diâmetros de poros geralmente conduz a uma redução na área superficial específica da substância. Correlação essa evidenciada entre o CaO proveniente da casca de ovo e os catalisadores sintetizados a partir do mesmo. Segundo Yuan et al. (2014), há uma grande dificuldade em estudar teoricamente o efeito do diâmetro de poros de catalisadores, devido a isso, sua influência é raramente relatada na literatura.

Porém, sabe-se que a porosidade do catalisador é diretamente proporcional ao diâmetro médio dos poros (KOLITCHEFF et al., 2017).

Por outro lado, a partir da Tabela 3 notou-se que o aumento no diâmetro de poros dos catalisadores produzidos foram inversamente proporcional a área de superfície quando comparado a matéria-prima (casca de ovo e CaO).

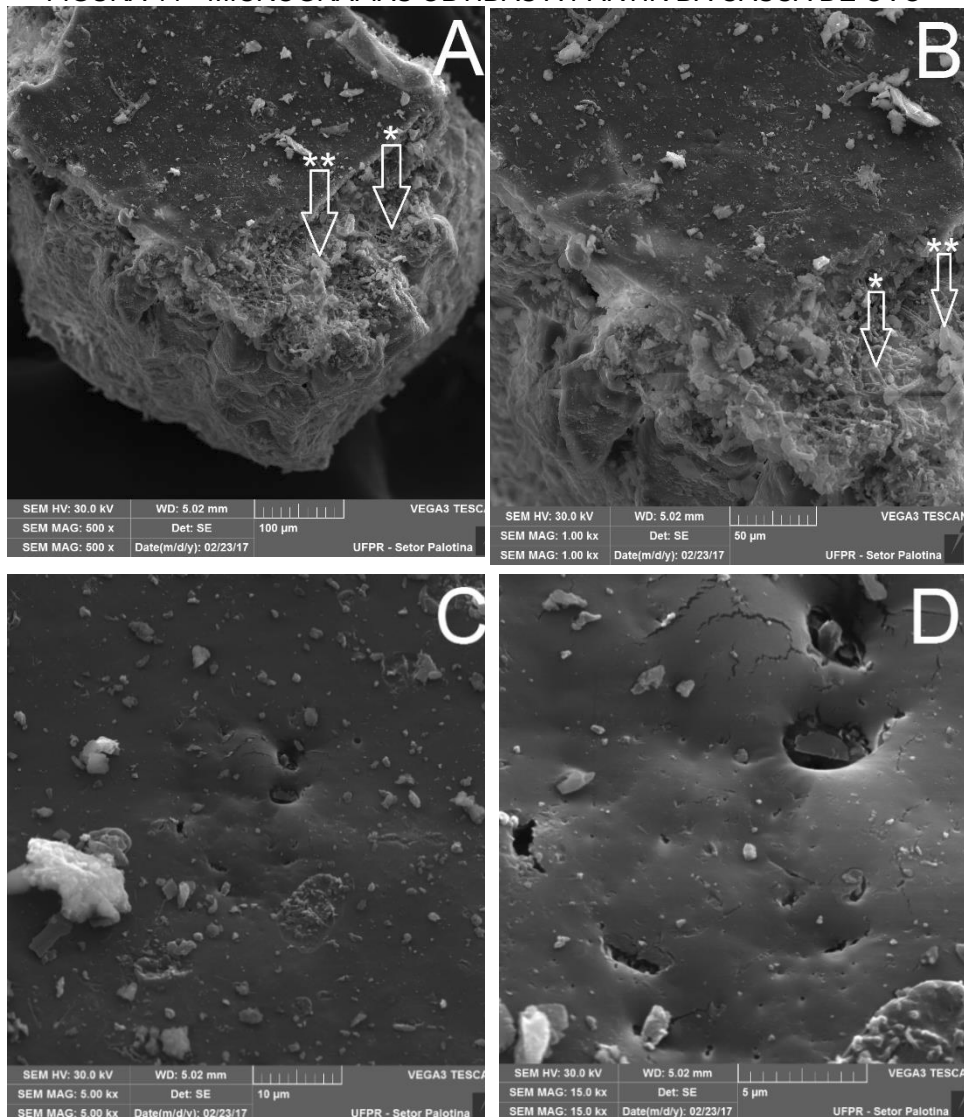
Diminuição no diâmetro de poros essa também evidenciada por Boahene et al. (2011). Uma vez que o comportamento catalítico do DGCa, depende principalmente da sua estrutura de superfície (LEÓN-REINA et al., 2013).

5.4.2 Micrografia eletrônica da casca de ovo

Na FIGURA 11 observa-se as micrografias obtidas a partir da casca de ovo na granulometria de 355µm. A partir da microscopia eletrônica de varredura da amostra da casca do ovo sem passar pelo processo de calcinação, notou-se uma estrutura de multicamadas densas, altamente porosa condizente a caracterização citada por Oliveira; Benelli; Amante, (2013). Visto que, as cascas

de ovos são composta por uma rede de fibras de proteína, associados com cristais de carbonato de cálcio (OLIVEIRA; BENELLI; AMANTE, 2013).

FIGURA 11 - MICROGRAFIAS OBTIDAS A PARTIR DA CASCA DE OVO

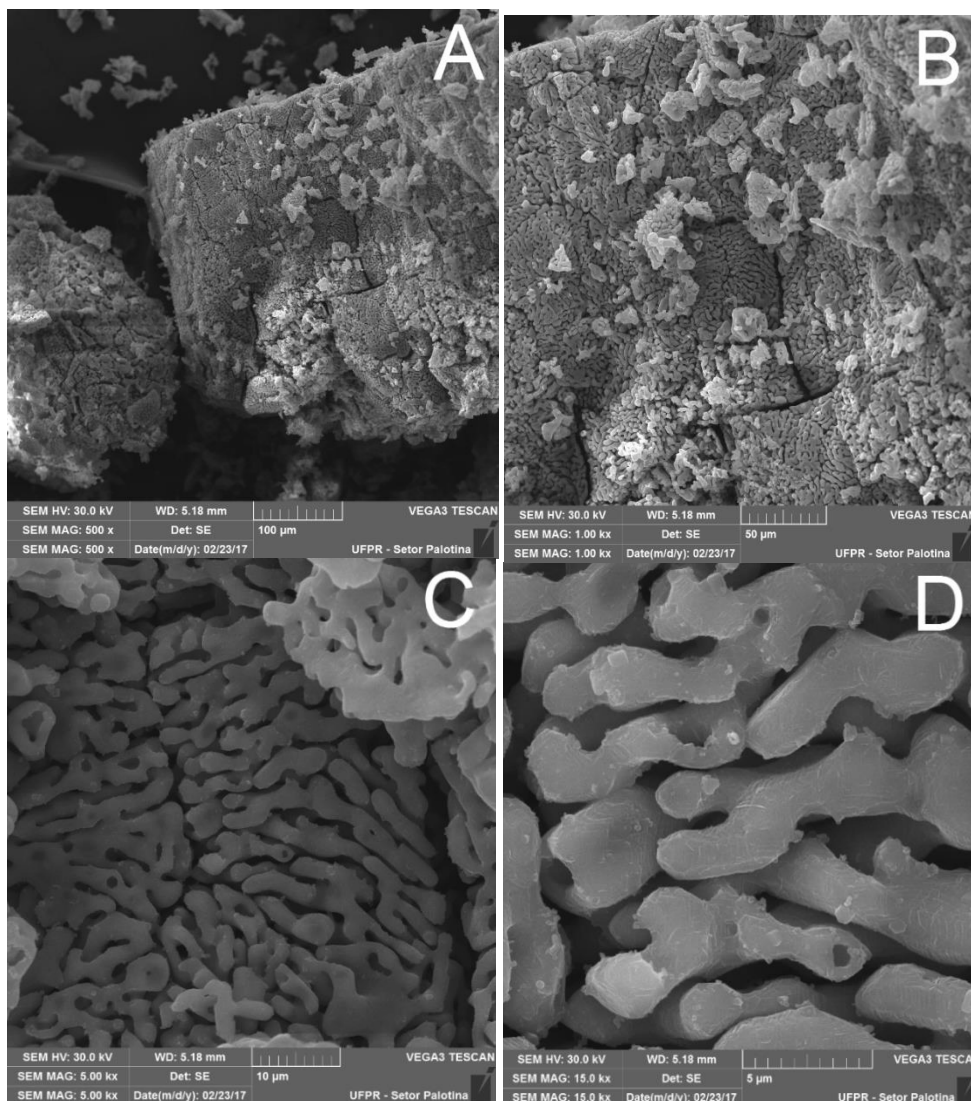


Onde: (A) Casca ovo resolução 100μm; (B) Casca ovo resolução 50μm; (C) Casca ovo resolução 10μm; (D) Casca ovo resolução 5μm.
Onde: Setas seguidas de * fibras proteínas; setas seguidas de ** cristais de carbonato de cálcio. FONTE: o autor (2018).

5.4.3 Micrografia eletrônica do CaO a partir da casca de ovo

As microscopias da molécula de óxido de cálcio a partir da casca de ovo demonstrou uma alteração na morfologia quando comparado a casca de ovo na mesma granulometria (FIGURA 12).

FIGURA 12 - MICROGRAFIAS DO ÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA CASCA DE OVO



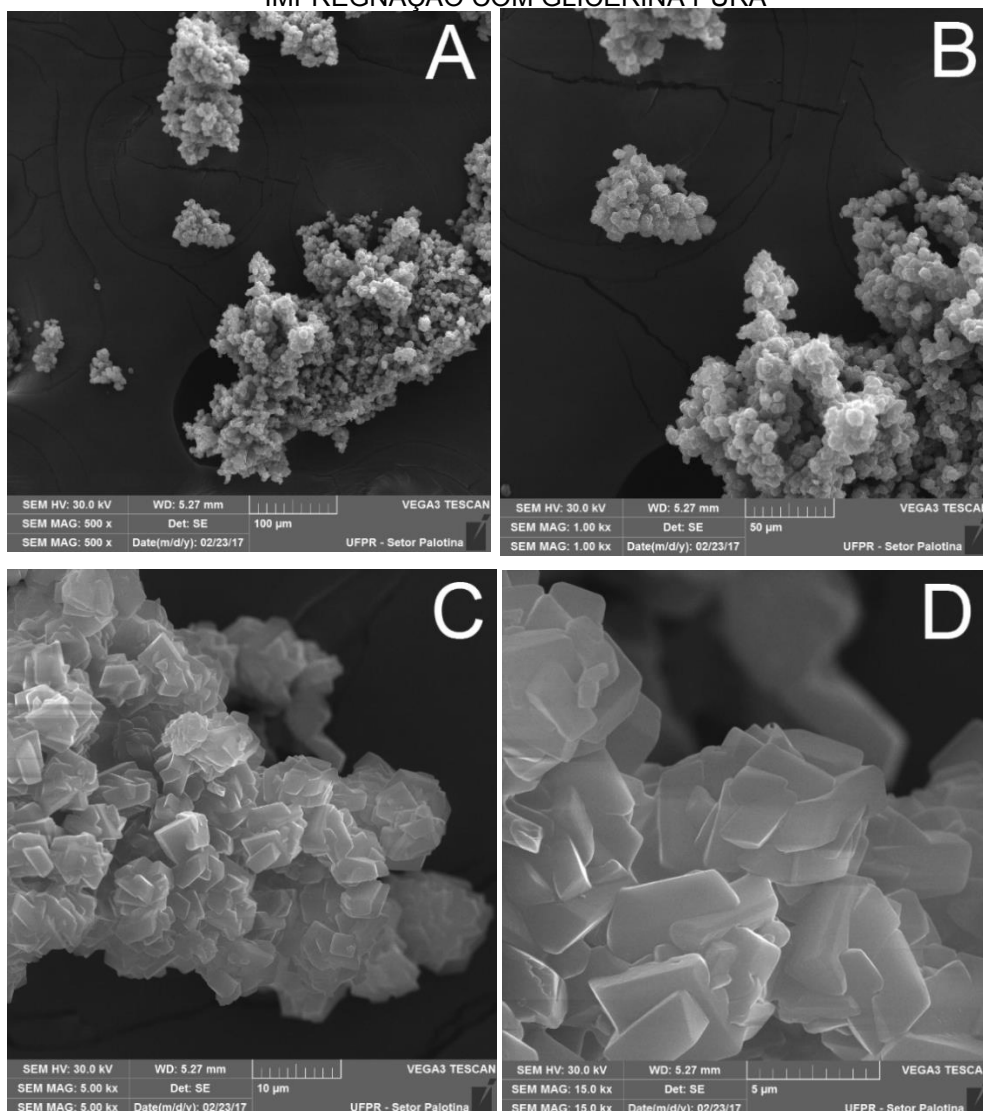
Onde: (A) CaO resolução 100µm; (B) CaO resolução 50µm; (C) CaO resolução 10µm; (D) CaO resolução. FONTE: o autor (2018).

Através das micrografias, percebeu-se que a moléculas de CaO apresenta-se como partículas de formato irregular. Morfologicamente as microscopias apresentaram-se bem semelhantes com a do óxido de cálcio citada por Khemthong et al. (2012) e Niju et al. (2014).

5.4.4 Micrografia eletrônica do DGCa/PA

Na FIGURA 13 estão evidenciadas as micrografias do DGCa impregnada com metanol e glicerina pura (DGCa/PA).

FIGURA 13 - MICROGRAFIAS DO DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA IMPREGNAÇÃO COM GLICERINA PURA



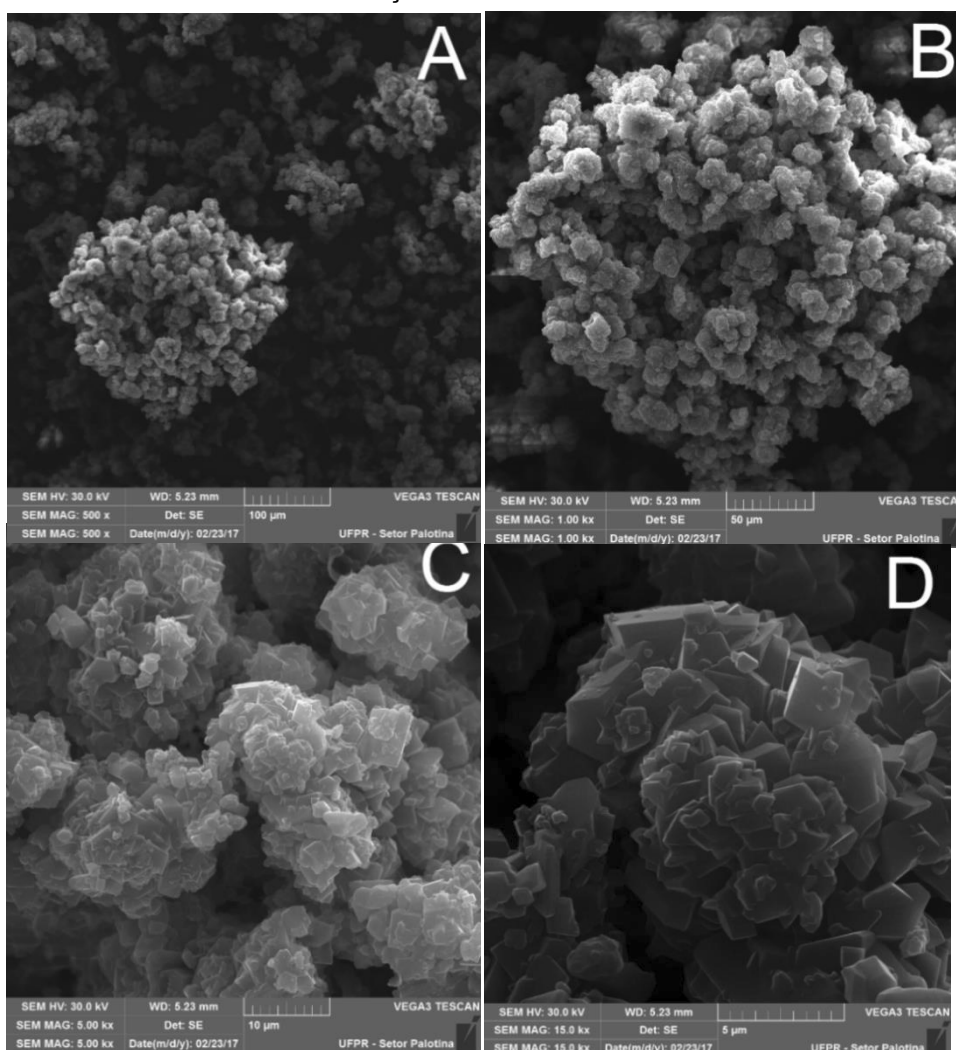
Onde: (A) DGCa/PA resolução 100 μ m; (B) DGCa/PA resolução 50 μ m; (C) DGCa/PA resolução 10 μ m; (D) DGCa/PA resolução 5 μ m. FONTE: o autor (2018).

A partir da microscopia da molécula do DGCa/PA (FIGURA 13), notou-se que tal composto se apresentou como um aglomerado de moléculas de morfologia condizentes com a descrição de León-reina et al. (2013). Segundo León-reina et al. (2013), a reação entre o CaO e glicerina na presença de metanol resulta em um aglomerado de estrutura cristalina de tetrâmeros de cálcio moleculares interligados através de uma rede de ligação de hidrogênio denominado digliceróxido de cálcio.

5.4.5 Micrografia eletrônica do DGCa/Br

As micrografias do DGCa/Br (FIGURA 14) evidenciaram um conjunto de estrutura de morfologia semelhante distributivamente e morfologicamente ao composto resultante da impregnação da casca de ovo com a glicerina pura e metanol. No entanto, tais moléculas apresentaram estruturas cristalinas com imperfeição em suas superfícies. Tal característica possivelmente devido as impurezas presentes na glicerina utilizada na síntese do composto. Resultado esse que induz a ideia de que morfologicamente a glicerina bruta tem funcionalidade análoga a glicerina P.A (99,9% de pureza). No entanto, a glicerina pode influenciar na morfologia do composto produzido.

FIGURA 14 - MICROGRAFIAS DO DIGLICERÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DA IMPREGNAÇÃO COM GLICERINA BRUTA



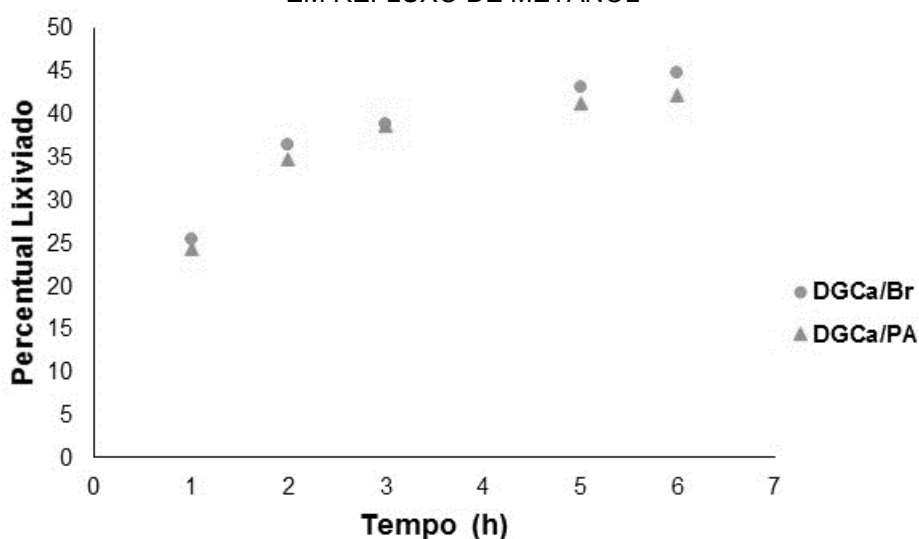
Onde: (A) DGCa/Br resolução 100μm; (B) DGCa/Br resolução 50μm; (C) DGCa/Br resolução 10μm; (D) DGCa/Br resolução 5μm. FONTE: o autor (2018).

5.4.6 Perda mássica do catalisador por lixiviação

Com relação aos percentuais dos materiais catalíticos lixiviados nos diferentes tempos (1,2,3,5 e 6 h) em refluxo em metanol analisado, percebeu-se que o DGCa/Br apresentou um maior percentual de composto lixiviado quando comparado como catalisador DGCa/PA. De acordo com os resultados, notou-se que os digliceróxidos de cálcio a partir da casca de ovo, sintetizados no referido trabalho apresentaram uma perda mássica por lixiviação considerável (superior à 42%). Fato esse justificado devido o DGCa ser altamente solúvel em água ou metanol (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2014).

Por outro lado, quando comparou-se a taxa de lixiviação do DGCa/PA com o DGCa/Br percebeu-se que resultados foram muito próximos nos períodos estudados, no entanto, a menor taxa de lixiviação foi observado no DGCa/PA. Tal fato, possivelmente favorecido pela glicerina pura em sua formulação. Uma vez que, o uso de glicerol para a preparação do catalisador reduz o envenenamento das espécies ativas (FERRERO et al., 2015). Dessa forma, dificultando a interação com outras moléculas presente no meio reacional, o que pode ter favorecido uma resistência maior a lixiviação do DGCa/PA devido ao possível maior glicérica. Nesse contexto, na FIGURA 15 observa graficamente um comparativo do percentual lixiviado em refluxo de metanol do DGCa/PA com o DGCa/Br.

FIGURA 15 - COMPARATIVO DO PERCENTUAL LIXIVIADO DO DGCa/PA COM O DGCa/BR EM REFLUXO DE METANOL



FONTE: o autor (2018).

A partir da FIGURA 15 percebeu-se que em todos os períodos analisados o DGCa/PA apresentou-se um menor percentual de material lixiviado quando comprado com o DGCa/Br. Tal fato possivelmente em decorrência do maior percentual de glicerina no DGCa/PA o qual estar relacionada com a aderência e resistência a envenenamento por moléculas como metanol.

5.5 ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A partir dos resultados das análises semiquantitativas por EDS (Tabela 5), notou-se uma variação no percentual elementar médio das amostras analisadas.

TABELA 5 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR MÉDIA VIA EDS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS

Percentual elementar médio (%)				
Material	Carbono	Oxigênio	Magnésio	Cálcio
Casca de ovo	16,89	52,18	0,24	30,77
Óxido de cálcio	2,65	40,13	0,87	54,98
DGCa/Br	36,68	42,44	0,05	20,83
DGCa/PA	29,35	40,85	0,25	29,50

De acordo com a Tabela 5, percebeu-se uma diminuição nos percentuais de carbono, oxigênio após o processo de calcinação (síntese do óxido de cálcio), em contrapartida, elevou-se o percentual de magnésio, e cálcio quando comparado a casca de ovo *in natura*. Tais resultados está associado a decomposição térmica, possivelmente a evaporação das moléculas de H₂O, CO, CO₂ bem como, conversão do CaCO₃ em CaO Engin, Demirtaş e Eken (2006).

Por outro lado, os digliceróxidos de cálcio apresentaram uma elevação nos percentuais de carbono e oxigênio e concomitantemente uma diminuição nos percentuais de magnésio e cálcio. Resultados esses condizentes, uma vez que no processo de impregnação (síntese do DGCa), adicionou-se glicerina, metanol ao CaO, o que contribuiu para elevação nas concentrações de carbono e oxigênio e conseqüentemente redução das concentrações de magnésio e cálcio.

Por conseguinte, ao comparar as concentrações elementares do DGCa/PA com as do DGCa/Br, notou-se maiores percentuais dos elementos carbono, oxigênio e menor concentração do elemento cálcio no DGCa/Br. Tal fato supostamente ocorre em decorrência da utilização da glicerina bruta (sem processo de purificação), coproduto da produção da mistura de ésteres tendo catalisador o DGCa/PA. A qual poderia conter além da glicerina, traços do catalisador, mono, di, triglicerídeos e metanol, uma vez que, a presença desses compostos podem contribuir para a elevação das concentrações de carbono e oxigênio e conseqüentemente diminuição na concentração do cálcio presente nas amostras.

Ao comparar o teor de carbono dos DGCa/PA e DGCa/Br (29,35 e 36,68%) produzidos no referido trabalho (Tabela 5), com o teor de carbono (31,4%) encontrado por León-reina et al. (2013), no DGCa a partir de CaCO_3 industrial (pureza 99,5%), percebe-se que o percentual médio elementar do carbono no DGCa/PA foi inferior. Tal resultado possivelmente devido a diferença de matéria-prima utilizada na obtenção do CaO. Visto que a composição fonte de CaCO_3 , temperatura de calcinação influenciam no teor do produto final (CaO).

Por outro lado, ao comparar o teor de carbono do evidenciado por León-reina et al. (2013), com o teor do mesmo elemento químico com o DGCa/Br sintetizado nessa pesquisa (36,68%), percebe-se que o DGCa/Br apresentou um teor de carbono superior ao teor encontrado pelo autor e também ao teor estequiométrico (32,4%). Tal fato possivelmente em decorrência da diferença entre a fonte de obtenção do CaCO_3 , o qual pode interferir no teor de cálcio e concomitantemente no teor de carbono do produto final.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE ÉSTERES PRODUZIDAS A PARTIR DOS CATALISADORES SINTETISADOS

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da caracterização das misturas de ésteres provenientes da utilização do DGCa/PA e DGCa/Br como catalisador na produção de éster via reação de transesterificação de óleo residuais de fritura.

TABELA 6 - CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE ÉSTERES TENDO O DGCa/PA O DGCa/BRUTO COMO CATALISADOR

Composto	Catalisador (%)	Acidez (mg KOH/g óleo)	Massa específica a 20°C (kg/cm ³)	Teor de H ₂ O (mg/kg)	Teor de éster (%)
DGCa/PA	15	0,0600 ± 0,00 v	879,10 ± 0,40 v	298 ± 4,16 ^	97,39 ± 0,76 v
	5	0,0948 ± 0,00 v	878,33 ± 0,12 v	233 ± 6,66 ^	96,97 ± 1,27 v
	3	0,1139 ± 0,01 v	878,33 ± 0,64 v	217 ± 5,03 ^	97,75 ± 0,84 v
	1	0,1990 ± 0,00 v	879,67 ± 0,80 v	200 ± 3,21 v	92,96 ± 0,82 ^
DGCa/Br	15	0,0576 ± 0,01 v	878,20 ± 0,72 v	646 ± 4,04 ^	96,13 ± 0,59 ^
	5	0,0631 ± 0,01 v	877,93 ± 0,42 v	412 ± 5,69 ^	96,85 ± 1,19 v
	3	0,0709 ± 0,01 v	877,53 ± 0,25 v	401 ± 6,56 ^	95,93 ± 1,01 ^
	1	0,1423 ± 0,03 v	877,90 ± 0,10 v	331 ± 4,16 ^	91,65 ± 0,61 ^

Onde: (v) Resultados dentro da legislação de controle de qualidade EN, ASTM e ANP;

(^) Resultados fora dos legislação de controle de qualidade EN, ASTM e ANP.

FONTE: o autor (2018).

5.6.1 Índice de acidez

A partir da Tabela 6 percebe-se que os valores referentes aos índices de acidez das misturas de ésteres catalisadas pelo DGCa/PA bem como DGCa/Br nas diferentes concentrações (1, 3, 5 e 15% m/m) apresentaram-se inferiores ao limite máximo de 0,5 mg KOH/g de óleo estabelecido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP. Resultados esses significativos, uma vez que, os valores elevados de ácidos nas misturas de ésteres são indesejáveis devido a seus efeitos negativos tais como a corrosão, entupimento do filtro de combustão e diminuição no ponto de congelamento do biocombustível (CHANG et al., 2017). Observou-se na Tabela 6 que as misturas de ésteres apresentaram índices de acidez inversamente proporcionais ao percentual mássico inicial do catalisador utilizado na produção da mistura de éster. Tal fato possivelmente em decorrência da elevada basicidade dos catalisadores, favorecida pela quantidade mássica presente no sistema reacional durante a reação de transesterificação. De acordo com Lukić et al. (2016), o DGCa apresenta em suas estruturas locais com elevada força básica ($11,0 < H^- < 15,0$). Característica essa que conseqüentemente pode influenciar diretamente no

índice de acidez final da mistura de ésteres. Dado que primeiramente a conversão dos triglicerídeos em ésteres acontece a neutralização dos ácidos graxos livres, dessa forma, quando maior a basicidade e reatividade da molécula catalisadora, conseqüentemente maior a neutralização, conversão e por fim menor presença de ácido graxos livres na mistura de éster final. Por conseguinte, quando comparamos os índices de acidez das misturas de ésteres catalisada pelo DGCa/PA com as misturas tendo o DGCa/Br como catalisador, nota-se que as misturas de ésteres a partir do DGCa/Br apresentaram índices de acidez menores (0,057 – 0,142 mg KOH/g óleo) quando comparado ao índice de acidez dos ésteres tendo o DGCa/PA (0,060 – 0,199 mg KOH/g óleo). Resultados esses possivelmente em decorrência de uma maior presença vestígios DGCa/PA na glicerina, visto que, a glicerina utilizada na síntese do DGCa/Br foi coproduto da produção do éster catalisada pelo DGCa/PA sem processo de purificação. Hipótese essa reforçada pela análise espectrometria de energia dispersiva, a qual aponta um maior teor de carbono e oxigênio no catalisador DGCa/Br quando comparado com DGCa/PA. Por conseguinte, na Tabela 7 apresenta um comparativo relacionado aos índices de acidez das misturas de ésteres obtidas nesse referido trabalho usando os catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br com algumas misturas de ésteres a partir de diferentes matérias-primas e catalisadores.

TABELA 7 - COMPARATIVO DE ALGUMAS MISTURAS DE ÉSTERES A PARTIR DE DIFERENTES MATÉRIAS-PRIMAS E CATALISADORES

Material lipídico	Catalisador	Índice de acidez (mgKOH/ g óleo)	Fonte
Soja	NaOH	0,235	Cremonoz et al. (2016)
Pequi	NaOH	0,277	Cremonoz et al. (2016)
Milho	NaOH	0,235	Cremonoz et al. (2016)
Gordura suína	NaOH	0,248	Cremonoz et al. (2016)
Óleo residual de soja	KOH	0,220 – 0,450	Al-hamamre e Yamin (2014)
Óleo residual de soja	NaOH	0,271	Uzun et al. (2012)
Óleo residual de soja	DGCa/PA	0,060 – 0,199	O autor
Óleo residual de soja	DGCa/Br	0,057 – 0,142	O autor

FONTE: o autor (2018).

A partir da Tabela 7, percebe-se que as misturas de ésteres produzidas utilizando os catalisadores sintetizados (DGCa/PA e DGCa/Br), apresentaram índices de acidez inferiores a mistura de ésteres a partir de inúmeras matérias-primas utilizando os catalisadores mais usuais.

5.6.2 Massa específica à 20°C

Na Tabela 6, nota-se que as misturas de ésteres tendo os catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br apresentaram uma massa específica entre 887,33 – 879,67 e 877,53 – 878,20 kg/cm³ respectivamente. Resultados dentro do limite (850 a 900 kg/cm³) estabelecido pela normatização Europeia (EN), normatização estadunidense American Society for Testing and Materials (ASTM), bem como pela resolução de número 45 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014), a qual regulamenta a qualidade do biodiesel no Brasil.

Resultados esses de extrema importância uma vez que a densidade é uma propriedade chave do combustível, que afeta diretamente as características de desempenho do motor, pois os sistemas de injeção de combustível medem por volume. Portanto, as mudanças na densidade do combustível influenciarão a potência de saída do motor devido a diferente massa do combustível injetada (ALPTEKIN; CANAKCI, 2008).

Percebe-se a partir da Tabela 6, que os resultados relacionados a massa específica das misturas de ésteres produzidas utilizando os compostos catalíticos produzidos, foram semelhantes estatisticamente usando Tukey à 5% de probabilidade. Dessa forma, entende-se que as diferentes concentrações dos catalisadores, bem como utilização da glicerina pura e bruta, não influenciou a média da massa específica dos ésteres produzidos. Resultados esses relevantes, uma vez que a massa específica é uma das propriedades físicas que influencia as características de injeção do combustível (CHHETRI; WATTS, 2012). Visto que, combustíveis de elevada densidade resultam em um fluxo de massa maior para as mesmas condições de injeção, número de cetano e o valor de aquecimento. Dessa forma, a densidade das misturas de ésteres depende do

seu peso molecular, teor de ácidos graxos livres, teor de água, temperatura e pressão (CHHETRI; WATTS, 2012).

5.6.3 Teor de éster

Por meio da Tabela 6, percebe-se que ao utilizar o DGCa/PA como catalisador, nas concentrações 15, 5, 3, e 1% (m/m) as misturas sintetizadas apresentaram um teor médio de ésteres de 97,39; 96,97; 97,75 e 92,96% respectivamente. Por outro lado, quando utilizou-se o material catalítico DGCa/Br, como catalisador nas concentrações 15, 5, 3, e 1% (m/m), as misturas de ésteres remanescentes apresentaram um teor médio de 96,13; 96,85; 95,93 e 91,65%. Resultados esses expressivos, no entanto, apenas as concentrações 15; 5 e 3% do catalisador DGCa/PA e o percentual de 5% do DGCa/Br alcançaram resultados superiores ao limite mínimo de éster (96,5%) estabelecido pelas normatizações EN, ASTM e ANP.

Por conseguinte, os menores teores de éster foram constatados quando utilizou-se 1% dos catalisadores produzidos. Tal resultado em decorrência da menor massa catalítica inicial a reação, a qual influência diretamente na quantidade de sítios ativos disponíveis no sistema reacional. Resultado esse também evidenciado por Lukić et al. (2016). Lukić et al. (2016), citou que a diminuição do percentual do DGCa inicial, favorece a redução na velocidade da reação de transesterificação, provavelmente devido à baixa quantidade do catalisador disponível na reação química de transesterificação. Uma vez que uma menor massa do material catalisador implicará na redução de sítios catalíticos favoráveis a conversão dos triglicerídeos em ésteres.

De acordo com (LEÓN-REINA et al., 2013), há uma relação entre disponibilidade dos sítios ativos na superfície do DGCa e a melhoria da taxa reacional.

Dessa forma, a pouca disponibilidade de sítios ativos, bem como a lixiviação e desativação do material catalítico são possíveis fatores interferentes na conversão dos triglicerídeos em ésteres durante a catálise heterogênea.

Por conseguinte, quando comparado os desempenhos catalíticos dos materiais sintetizados, notou-se que nas concentrações estudadas (1, 3, 5 e

15%), o DGCa/PA apresentou um aumento no teor de ésteres de 1,29; 0,12 e 1,86 e 1,4% quando comparado ao teor de éster tendo o DGCa/Br como material catalítico nas mesmas concentrações iniciais respectivamente. Esse resultado possivelmente foi favorecido pela influência da pureza da glicerina no processo de síntese dos materiais catalítico. De acordo com Ferrero et al. (2015), o uso de glicerol para a preparação do catalisador permite uma maior eficiência do catalisador (glicerol reduz o envenenamento das espécies ativas por dióxido de carbono e água). Além disso, os íons do digliceróxido de cálcio criam uma superfície com sítios hidrofóbicos e hidrofílicos a partir de ligações de hidrogênio, favorecendo a aproximar-se de metanol e moléculas de triglicerídeos. Dessa forma, anexando à sua interface os dois líquidos imiscíveis (metanol e os triglicerídeos), favorecendo o surgimento de uma monocamada mecanicamente robusta na interface dois líquidos, fazendo assim com que a emulsão a ser mais estável Lukić et al. (2016), e com isso ajudando a uma maior interação entre os reagentes imiscíveis.

Além disso, a utilização da glicerina bruta a qual pode conter mono, di e triglicerídeos que não reagiram, glicerol, metanol e uma quantidade vestigial de catalisador Gupta; Yadav; Rathod, (2015), podem interferir na interação da glicerina com o metanol na diminuição da disponibilidade de sítios ativos. Fato esse que pode justificar o menor percentual médio de éster utilizando o catalisador DGCa/Br. Menor percentual de éster esse bastante significativo, uma vez que o DGCa/Br foi resultado da reutilização de três coprodutos industriais de pouco valor comercial, considerados passivos ambientais.

A Tabela 8 evidencia um comparativo de algumas pesquisas visando produção de ésteres a partir do DGCa proveniente do CaO a partir do CaCO₃ de rochas calcárias a partir de 5 fontes lipídicas, com o DGCa a partir do CaCO₃ obtidos da casca de ovo (referida pesquisa).

TABELA 8 - COMPARATIVO DE PESQUISAS LITERÁRIAS VISANDO PRODUÇÃO DE ÉSTER A PARTIR DO DGCA PROVENIENTE DO CaCO₃ DE ROCHAS CALCÁRIAS E A PARTIR DO CaO DA CASCA DE OVO

Fonte lipídica	Tempo de reação (min.)	% cat (m/m)	Temperatura (°C)	Razão molar Álcool / óleo	Teor de éster (%)
Soja	360	0,5	25	12:1	24,0
Mamona	120	1,6	55	12:1	100,0
Soja	60	1-2	65	12:1	65,0
Soja	60	2,0	65	12:1	90,0
Soja	120	0,1	65	12:1	89,0
Óleo residual	60	0,5	60	9:1	65,6
Girassol	180	3,0	50	14:1	95,0
Soja	120	2,0	50	50:1	99,9
Óleo residual*	120	15,0	63	6:1	97,39
Óleo residual**	120	5,0	63	6:1	96,85

Onde: (*) DGCa/PA a partir do CaO da casca de ovo e glicerina pura; (**) DGCa/Br a partir do CaO da casca de ovo e glicerina bruta. Fonte adaptada de Lukić et al. (2016).

5.6.4 Teor de água

A partir da Tabela 6, constatou-se que as misturas de ésteres tendo o DGCa/PA como catalisador nas concentrações 15, 5, 3 e 1% apresentaram um teor médio de água: 298; 233; 217 e 200 mg/kg respectivamente. Em contrapartida, as misturas de ésteres a partir do DGCa/Br evidenciaram teor de água de 646; 412; 401 e 331 mg/kg na devida ordem.

Apenas a mistura de ésteres usando 1% do DGCa/PA apresentou um teor água dentro do limite máximo (200 mg/kg) estabelecido pelos órgãos fiscalizadores ASTM, EN e ANP.

Os elevados teores de água nas misturas de ésteres, foi possivelmente em decorrência da ineficiência do processo de remoção das moléculas de água após o processo de síntese dos ésteres.

Segundo Delfino et al. (2018), a umidade no biodiesel pode ser em decorrência do processo de produção, lavagem, armazenamento e transporte (DELFINO et al., 2018). Além dos catalisadores. Visto que à medida acontece alteração química no DGCa gerando óxido de cálcio sob as características da

transesterificação produz secundariamente moléculas de H_2O ($CaO + 2 C_3H_8O_3 \rightarrow Ca (C_3H_7O_3)_2 + H_2O$), (KOUZU et al., 2008b). Sendo inevitável a interação do óxido de cálcio com a glicerina (formação do DGCa) sob as condições de reacionais favoráveis a transesterificação (KOUZU et al., 2010a).

A partir da Tabela 6, percebe-se que as misturas de ésteres a partir dos catalisadores produzidos, apresentaram correlações entre os percentuais dos catalisadores usados inicialmente a reação de transesterificação com os teores de H_2O nas misturas ésteres ao final do processo reacional. Sendo os menores teores 200 e 331 mg/kg evidenciado utilizando a concentração de 1% dos catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br, respectivamente. Essa correlação dos altos percentuais de catalisadores com a elevação no teor de H_2O , pode ter sido favorecida em decorrência de dois fatores: (I) A possibilidade de haver uma certa competição entre a água e o ácido livre, onde o aumento do % do catalisador contribuiu para a remoção da acidez (através do processo de neutralização) que e conseqüentemente o aumento do teor de água devido ao caráter reacional; (II) Possibilidade do maior percentual do elemento Ca lixiviado do catalisador presente na reação transesterificação, o qual pode facilmente interagir com a glicerina e metanol também presentes no sistema reacional, formando novas moléculas de digliceróxido de cálcio e H_2O .

Dessa forma, quando comparou-se os resultados referentes aos teores de água das misturas de ésteres a partir do DGCa/PA com DGCa/Br, percebeu-se que as misturas de ésteres tendo o DGCa/Br como catalisador, apresentaram um teor médio de água quase duas vezes mais elevado quando comparado as misturas de ésteres proveniente do catalisador DGCa/PA nas mesmas concentrações catalíticas. Tal fato possivelmente em decorrência a maior presença de moléculas de água, bem como, devido as moléculas de CaO proveniente da glicerina bruta utilizada na síntese do DGCa/Br no sistema reacional as quais podem proporcionar a elevação no teor de água das misturas de ésteres produzidas. Elevação essa favorecida pela facilidade do CaO reagir com glicerina formando o DGCa + H_2O .

O teor de água é um parâmetro de extrema importância na qualidade de biodiesel para comercialização. Uma vez que uma pequena quantidade de água no biodiesel pode causar: Corrosão dos componentes do tanque de combustível,

afetando o processo de combustão; Crescimento microbiano, Degradação oxidativa (DELFINO et al., 2018). Devido as tais características, torna-se imprescindível estudos de novas alternativas de remoção da umidade presente nas misturas de ésteres tendo o DGCa como catalisador.

5.6.5 Ensaio de transesterificação heterogênea com catalisador regenerado

Na Tabela 9 evidencia os resultados médios da caracterização das misturas de ésteres provenientes do reuso (durante 3 ciclos) dos catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br sem reativação de sítios ativos, tendo um material lipídico com um teor de água aproximadamente 15% superior ao primeiro processo de transesterificação aqui estudado. Uma vez que os elevados teores de água nos óleos residuais de fritura são indesejáveis, pois a presença dessas moléculas no matéria lipídico favorece o processo de hidrólise do mesmo, processo que favorece o aumento dos ácidos graxos livres no material triglicérico. Compostos esses (água e ácido graxos livres) quando presentes no sistema reacional da transesterificação alcalina, favorecem a reações secundárias de saponificação a qual compete diretamente com a reação de síntese dos ésteres.

Visto que, a qualidade do biodiesel a partir dos óleos de frituras depende do histórico desses óleos de descarte, pois as impurezas adquiridas na cocção de alimentos podem apresentar forte influência sobre a eficiência da transesterificação e sobre a toxicidade das emissões da mesma (RAMOS et al., 2017). Por conseguinte, óleos com um alto teor de água e ácidos graxos livres são usualmente difíceis de serem reciclados, pois exigem etapas de purificação que implicam no encarecimento produto final (biodiesel) (RAMOS et al., 2017).

Dessa forma, a utilização de um catalisador heterogêneo com potencial catalítico em matéria-prima residual de elevada acidez e teor de água, seria um avanço na tentativa de reduzir os custo de produção do biodiesel e concomitantemente seu custo final, e dessa forma, aumentar a participação do uso do biodiesel no cenário energético mundial.

Observa na Tabela 9 são apresentados os resultados médios dos ensaios da transesterificação heterogênea básica com os catalisadores regenerados.

Todos resultados com exceção do teor de água demonstraram valores dentro ou superiores as especificações das normatizações de controle de qualidade do biodiesel.

TABELA 9 - RESULTADOS MÉDIOS DOS ENSAIOS DA TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA BÁSICA APÓS 3 CICLOS DE REÚSO

Composto	Procedimento	Acidez (mg KOH/g óleo)	Massa específica a 20°C (kg/cm ³)	Teor de H ₂ O (mg/kg)	Teor de éster (%)
DGCa/PA	Reação	0,1115 ± 0,00 v	882,8 ± 0,28 v	235 ± 5,74 ^	97,85 ± 0,99 v
	Reúso I	0,1105 ± 0,00 v	881,6 ± 0,14 v	283 ± 3,30 ^	98,67 ± 0,82 v
	Reúso II	0,1580 ± 0,00 v	881,3 ± 0,21 v	306 ± 6,16 ^	98,89 ± 0,22 v
	Reúso III	0,1645 ± 0,01 v	880,9 ± 0,21 v	350 ± 6,68 ^	98,46 ± 0,54 v
DGCa/Br	Reação	0,1085 ± 0,03 v	881,7 ± 1,13 v	310 ± 1,93 ^	99,22 ± 1,42 v
	Reúso I	0,136 ± 0,03 v	881,3 ± 0,49 v	341 ± 5,00 ^	98,75 ± 0,75 v
	Reúso II	0,165 ± 0,03 v	881,7 ± 1,41 v	353 ± 6,24 ^	98,09 ± 2,0 v
	Reúso III	0,1635 ± 0,01 v	881,5 ± 1,34 v	369 ± 3,95 ^	96,60 ± 1,52 v

Onde: (v) Resultados dentro da legislação de controle de qualidade EN, ASTM e ANP;

(^) Resultados fora dos legislação de controle de qualidade EN, ASTM e ANP.

FONTE: o autor (2018).

Vale ressaltar que a massa do catalisador (15% em relação a massa inicial do óleo) utilizada na síntese de ésteres a partir do reuso dos materiais catalítico sintetizados foi estabelecida considerando o elevado teor de éster apresentado em reações anteriores.

5.6.5.1 Massa específica á 20°C e índice de acidez

De acordo com a Tabela 9 percebe-se que a massa específica a 20°C das misturas de ésteres da reação utilizando os catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br, bem como dos reúsos não demonstraram variações significativas. Resultados os quais induzem que a diferença no teor da glicerina utilizada na síntese do digliceróxido de cálcio não interfere significamente na cadeia carbônica dos ésteres sintetizados nas reações de transesterificação heterogênea básica nem nos processos de reuso do catalisador.

Por outro lado, quando analisamos o índice de acidez das misturas produzida a partir dos catalisadores sintetizados bem como seus reúsos, notou-se um aumento no índice de acidez utilizando ambos catalisadores (DGCa/PA e DGCa/Br), resultado também evidenciado nas misturas de ésteres com as diferentes concentrações (1, 3, 5 e 15 % m/m) dos catalisadores utilizando como matéria-prima os óleos residuais de menor teor de água (menor 15%) e menor índice de acidez.

Quando comparou-se os índices de acidez das misturas de ésteres tendo o DGCa/PA como catalisador, com as misturas de ésteres catalisadas pelo DGCa/Br, percebeu-se que na reação as misturas a partir do DGCa/Br apresentou um menor índice de acidez (0,1085 mg KOH/g óleo) em comparação ao DGCa/PA (0,1115 mg KOH/g óleo). Resposta a análise essa teoricamente devido a uma maior basicidade apresentada pelo DGCa/Br na reação, uma vez que sua síntese foi proveniente da glicerina bruta a qual poderia conter vestígios de impurezas de elevada basicidade. E conseqüentemente favorecido a uma maior neutralização dos ácidos graxos livres presente na mistura reacional e concomitantemente diminuído a acidez da mistura de ésteres final.

Por conseguinte, após os processos de reúsos, as misturas de ésteres tendo o DGCa/PA como catalisador, apresentaram menores índices de acidez quando comparado as misturas catalisada pelo DGCa/Br. Resultado possivelmente em decorrência em de um maior envenenamento das espécie ativas presente no DGCa/Br durante os reúsos. Uma vez que, a glicerina no DGCa tem a função aderência e prevenir o envenenamento dos sítios ativos. Sendo assim um menor percentual de glicerina na formação do DGCa pode contribuir para uma maior instabilidade e conseqüentemente maior exposição dos sítios ativos catalíticos.

5.6.5.2 Teor de água

A partir da Tabela 9, percebe-se que todas misturas de ésteres catalisadas pelo digliceróxido de cálcio sintetizado com glicerina pura bem como com a glicerina apresentaram um teor de água superior ao limite (200 mg/kg), estabelecido pelos órgãos fiscalizadores. Resultados esses também encontrado

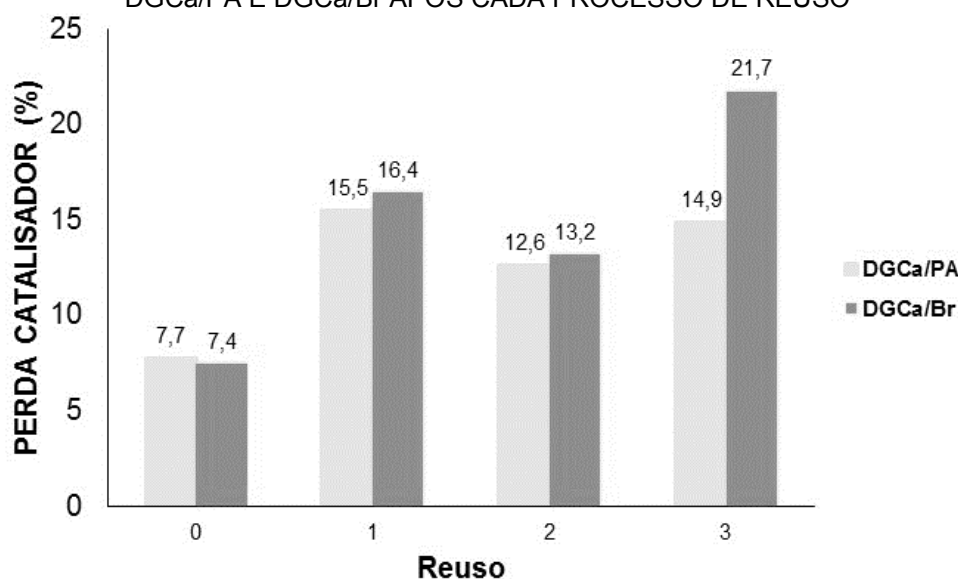
nas sínteses de ésteres anteriores com diferentes concentrações do DGCa/PA e DGCa/Br.

De acordo com a Tabela 9, notou-se uma correlação entre a reutilização dos catalisadores produzidos (DGCa/PA e DGCa/Br), com a elevação no teor médio de água nas misturas de ésteres. Tal fato possivelmente em decorrência a presença de vestígios de moléculas de água no material catalítico, uma vez que os catalisadores não passaram por nenhum processo de secagem nem remoção de impurezas.

Quando comparou os teores de água presentes dos biodieseis tendo o DGCa/PA (235; 283; 306 e 350 mg/kg) como catalisador com os biodieseis catalisado pelo DGCa/Br (310; 341; 353 e 369 mg/kg), percebeu-se que não uma variação grande entre o percentual de água nas misturas de ésteres a partir de ambos catalisadores. Resultado possivelmente devido à ambos catalisadores já estarem com sua superfície saturada. Além de uma possível perda por lixiviação do material catalítico, o qual possui cálcio que reage facilmente glicerina, formando o DGCa e moléculas de água.

Nesse contexto, a FIGURA 16 evidencia um comparativo do percentual lixiviado dos catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br após cada processo de reuso.

FIGURA 16 - COMPARATIVO DO PERCENTUAL LIXIVIADO DOS CATALISADORES DGCa/PA E DGCa/Br APÓS CADA PROCESSO DE REÚSO



FONTE: o autor (2018).

Percebe-se a partir da FIGURA 16, um grande percentual de material lixiviado nos dois catalisadores testados. Em que, o maior percentual do material catalítico lixiviado nos tempos analisador foi evidenciado no DGCa/Br (7,43 – 21,71%) em comparação ao DGCa/PA (7,73 -14,87% lixiviado). Por conseguinte, percebeu-se uma correlação entre o percentual de material lixiviado, índice de acidez e teor de água.

5.6.5.3 Teor de éster

Notou-se a partir da Tabela 9, que todas as misturas de ésteres obtidas nos procedimentos reacionais bem como, nas reações com os catalisadores regenerados apresentaram um teor de éster superior ao teor mínimo de 96,5% estabelecido pelas normatizações EN, ASTM e ANP. Dessa forma, todas as misturas de ésteres obtidas a partir catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br podem ser consideradas biodiesel, visto que os teores de ésteres variaram de 97,85, 98,67, 98,89 e 98,46% usando o DGCa/PA e 99,22; 98,75; 98,09 e 98,60% tendo o DGCa/Br como catalisador.

Nos resultados apresentados na Tabela 9, nota-se um aumento no teor de éster maior ao utilizar óleos residuais de fritura com um teor de água 15% (754 mg/kg) quando comparado as misturas de ésteres tendo como matéria-prima os óleo residual apresentando um menor teor de água (642 mg/kg). Resultado esse também obtido por Kouzu et al. (2008b) utilizando o DGCa a partir do CaO industrial.

Segundo Kouzu et al. (2008b), um aumento em até 1000 mg/kg no teor de água da fonte lipídica visando a síntese de biodiesel, aumenta o rendimento no percentual de éster. Uma vez que moléculas de água agem como promotores para a reação a transesterificação catalisada por digliceróxido de cálcio, pois contribui para mobilidade do reagente a partir da superfície do catalisador, e fundindo-se no óleo, contribuindo para melhoria da atração química (KOUZU et al., 2008b). O que possivelmente pode ter contribuído para melhor conversão dos triglicerídeos em éster.

Essa eficiência durante a utilização dos digliceróxidos de cálcio regenerado sem ativação de seus sítios ativos possivelmente é em decorrência

a sua elevada frequência da atividade catalítica, denominada *Turnover Frequency* (TOF), que representa o número de moléculas de ésteres formados por unidade de tempo em relação ao número total de átomos da espécie catalítica (RAMOS et al., 2014).

De acordo com León-reina et al. (2013), o digliceróxido de cálcio apresenta uma taxa reacional muito mais rápida em comparação a outros catalisadores básicos. Além de uma área superficial e densidade baixa e sítios básicos, conseqüentemente, o seu número TOF deve ser muito grande (LEÓN-REINA et al., 2013).

Estima-se que número TOF do DGCa para a produção ésteres metílicos de ácidos graxos foi de 55 s^{-1} . Valor esse comparativamente maior do que outros publicados para CaO / Al₂O₃ catalisadores a 50 °C (0,028 e 0,012 s^{-1} para 60 e 80 °C para CaO, respectivamente ou de KF / MgO-La₂O₃ catalisadores a 65 °C (0,033 s^{-1}) (LEÓN-REINA et al., 2013).

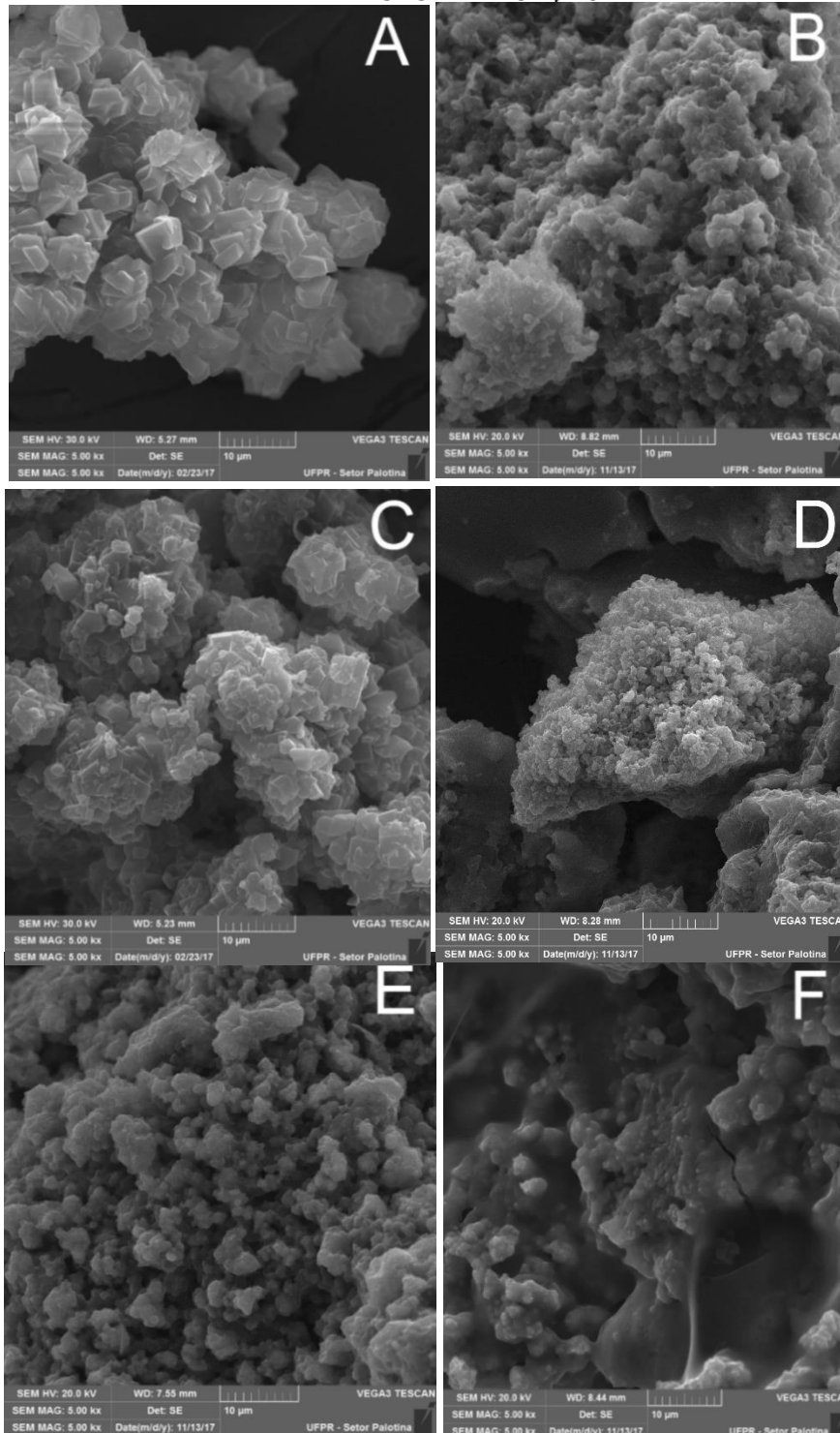
No entanto, quando comparado o teor de éster das misturas tendo o DGCa/PA como catalisador (97,85; 98,67; 98,89 e 98,46%) com as misturas catalisada pelo DGCa/Br, percebeu-se que a mistura a partir do DGCa/Br apresentou teores de éster superiores (99,22; 98,75; 98,09 e 96,60%) apenas na reação e no primeiro reuso, a partir do segundo reuso as misturas apresentaram uma diminuição percentual médio de éster. Esse maior percentual de éster na primeira reação com o DGCa/Br, possivelmente em decorrência de sua maior basicidade, favorecida por uma maior presença de cálcio.

Em contra partida a diminuição no teor médio de éster após os reusos do catalisador sem regeneração dos sítio ativos, foi supostamente em decorrência do uso da glicerina bruta na síntese do catalisador (DGCa/Br), a qual pode ter favorecido uma maior instabilidade catalítica do DGCa/Br devido a uma maior exposição de seus sítios catalíticos quando comparada as misturas tendo o DGCa/PA como catalisador. Hipótese essa reforçada pela maior taxa de lixiviação apresentada pelo DGCa/Br.

5.6.5.4 Características morfológica dos catalisadores após a transesterificação

A FIGURA 17 evidencia as micrografias do DGCa/PA e do DGCa/Br antes e após o processo de transesterificação.

FIGURA 17 - MICROGRAFIAS DO DGCa/PA E DO DGCa/Br ANTES E APÓS O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO



Onde: (A) DGCa/PA antes da transesterificação; (B) DGCa/PA depois da transesterificação; (C) DGCa/Br antes da transesterificação; (D) DGCa/Br depois da transesterificação; (E) DGCa/PA depois do terceiro reúso; (F) DGCa/Br depois do terceiro reúso. FONTE: o autor (2018).

A partir da FIGURA 17, percebeu-se mudanças visíveis na morfologia dos catalisadores após o período de 3 horas de transesterificação com e sem reúsos dos catalisadores. Resultando esse também citado por Kouzu et al. (2010a).

De acordo com Kouzu et al. (2010a), DGCa recolhido após o processo de transesterificação não era cataliticamente ativa quanto ao início reacional. Tal resultado induz a um possível envenenamento dos sítios ativos catalíticos durante a reação de produção de biodiesel.

Quando comparou-se a morfologia do DGCa/PA (FIGURA 17 “A e B”) com a estrutura morfológica do DGCa/Br (FIGURA 17 “C e D”) antes e depois da transesterificação bem como a molécula catalisadora após o terceiro reuso (“E e F”), respectivamente, nota-se que as maiores mudanças morfológica foram evidenciada DGCa/Br, possivelmente em decorrência de uma maior instabilidade. Fato esse que pode justificar a diminuição no teor de ésteres evidenciado no decorrer das reutilizações tendo o DGCa/Br como catalisador. Resultado esse que reforça a hipótese de que maiores teores de glicerina proporciona de uma maior estabilidade a envenenamento por moléculas de água e ácidos graxos livres e conseqüentemente maior disponibilidade dos sítios ativos catalíticos durante a transesterificação. Uma vez que, a glicerina no DGCa tem a função aderência e prevenir o envenenamento dos sítios ativos. Sendo assim um menor percentual de glicerina na formação do DGCa pode contribuir para uma maior instabilidade

5.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Estatisticamente todas as médias das variáveis analisadas apresentaram resultados significativos a nível de 5% aplicando o teste de Tukey.

A Tabela 10 evidencia os resultados do teste Tukey bem como os coeficientes de variância.

TABELA 10 - RESULTADOS MÉDIOS E COEFICIENTES DE VARIÂNCIA DO TESTE TUKEY DA CARACTERIZAÇÃO DAS MISTURAS DE ÉSTERES PRODUZIDAS

Catalisador	Acidez (mg KOH/ g óleo)	Massa específica á 20°C (kg/cm ³)	H ₂ O (mg/kg)	Éster (%)
15% DGCa/PA	0,0600 a1 a2	879,10 a2 a3	298 a1 a2	97,39 a2
5% DGCa/PA	0,0948 a2 a3	878,33 a1 a2 a3	233 a1 a2	96,97 a1 a2
3% DGCa/PA	0,1139 a3 a4	878,33 a1 a2 a3	217 a1	97,75 a2
1% DGCa/PA	0,1994 a5	879,67 a3	200 a1	91,65 a1
15 % DGCa/Br	0,0576 a1 a2	878,20 a1 a2	646 a2	96,13 a1 a2
5 % DGCa/Br	0,0631 a1 a2	877,93 a1 a2	412 a1 a2	96,85 a1 a2
3% DGCa/Br	0,0709 a1	877,53 a1	401 a1 a2	95,93 a1 a2
1 % DGCa/Br	0,1423 a4	877,90 a1 a2	331 a1 a2	92,96 a1
Coefficiente de variação (%)	13,01	0,06	44,15	2,04

Médias seguida de letras e números distintos, diferem significativamente entre si a nível de 5% (Tukey). FONTE: o autor (2018).

TABELA 11 - RESULTADOS MÉDIOS E COEFICIENTES DE VARIÂNCIA DO TESTE TUKEY DA CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DA REGENERAÇÃO DOS CATALISADORES

Composto	Procedimento	Acidez (mg KOH/g óleo)	Massa específica a 20°C (kg/cm ³)	Teor de H ₂ O (mg/kg)	Teor de éster (%)
DGCa/PA	Reação	0,1115 a1	882,8 a1	235 a1	97,85 a1
	Reúso I	0,1105 a1	881,6 a1 a2	283 a2	98,67 a1
	Reúso II	0,1580 a2	881,3 a2	306 a3	98,89 a1
	Reúso III	0,1645 a2	880,9 a2	350 a4	98,46 a1
DGCa/Br	Reação	0,1085 a1	881,7 a1	310 a1	99,22 a1
	Reúso I	0,1360 a1	881,3 a1	341 a2	98,75 a1
	Reúso II	0,1650 a1	881,7 a1	353 a3	98,09 a1
	Reúso III	0,1635 a1	881,5 a1	369 a4	96,60 a1
Coefficiente de variação (%)	12,65	0,13	1,56	1,59	

Médias seguida de letras e números distintos, diferem significativamente entre si a nível de 5% (Tukey). FONTE: o autor (2018).

6 CONCLUSÃO

Verificou-se com o referido trabalho, a eficiência da síntese do digliceróxido de cálcio a partir do óxido de cálcio obtido do CaCO_3 da casca de ovo em meio externo a transesterificação utilizando a glicerina pura (DGCa/PA) e glicerina bruta (DGCa/Br) como catalisadores na síntese de biodiesel via transesterificação de óleo residuais de fritura. Os catalisadores DGCa/PA e DGCa/Br obtidos mostrou-se atividade catalítica em metanólise de óleos residuais com o teor de água 642 mg/kg nas diferentes concentrações estudadas (1, 3, 5 e 15%). O composto DGCa/PA, apresentou uma maior estabilidade, resistência a envenenamento dos sítios ativos em sua superfície e eficiência catalítica quando comparado ao DGCa/Br. Um aumento de 15% no teor de água (754 mg/kg) do material lipídico favoreceu um aumento no teor de éster no biodiesel sintetizados a partir de ambos catalisadores na concentração de 15% (m/m). O biodiesel obtido por meio do DGCa/Br como catalisador na concentração 15% a partir da fonte lipídica com o maior teor de água apresentou o maior teor de éster (99,22% de éster) em comparação ao DGCa/PA (97,85 % de éster), teor de éster esses superior ao exigido (96,5%) pela legislação dos órgãos EN, ASTM e ANP. Ambos catalisadores sintetizados (DGCa/Br e DGCa/PA) mostraram eficiência catalítica durante os 3 ciclos de regeneração sem reativação dos sítios ativos. No entanto, o DGCa/PA mostrou-se uma menor lixiviação, mais cataliticamente estável durante as reutilizações. Os resultados obtidos, induz que o reaproveitamento das casca de ovo residuais, glicerina bruta para síntese de um catalisador para produção de biodiesel de óleo residuais de fritura seria uma ótima alternativa de remediar três passivos ambientais (a casca de ovo, a glicerina e os óleos residuais). Uma vez que tais coprodutos geraram-se um catalisador ambientalmente amigável, reativo e eficiente por 3 ciclos sem reativação de seus sítios ativos, dessa forma, reduzindo o custo de produção do biodiesel.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os resultados apresentados pelo DGCa/Br (proveniente do CaO a partir da casca de ovo, glicerina bruta e metanol) sugere-se estudar:

A otimização do processo de produção do DGCa/Br.

A mitigação da lixiviação do composto catalítico.

Novas técnicas de purificação da mistura de ésteres produzida a partir do DGCa/Br além da lavagem.

A influência do comprimento da cadeia lipídica nos teores de ésteres tendo DGCa/Br como catalisador. Uma vez que o DGCa/Br mostrou-se elevado potencial como catalisador, devido aos altos teores de ésteres obtidos, sendo que apenas o teor de água ficou acima do limite da legislação atual. Uma alternativa para mitigação o teor de água no biodiesel catalisado pelo DGCa/Br seria a utilização de biofiltros ou compostos complexantes.

REFERÊNCIAS

ADEWALE, P.; DUMONT, M.; NGADI, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p.574-588, may. 2015.

ANP, Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro: MinistÉrio de Minas e Energia, 2016. 265 p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/WWWANP/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf>. Acesso em: 06 dez. 2017.

ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP Nº 45 DE 25/08/2014**. Brasília: Anp, 2014.

AL-HAMAMRE, Z.; SAIDAN, M.; HARARAH, M.; RAWAJFEH, K.; ALKHASAWNEH, H. E.; AL-SHANNAG, M. Wastes and biomass materials as sustainable-renewable energy resources for Jordan. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p.295-314, jan. 2017.

AL-HAMAMRE, Z.; YAMIN, J. Parametric study of the alkali catalyzed transesterification of waste frying oil for Biodiesel production. **Energy Conversion And Management**, v. 79, p.246-254, mar. 2014.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, n. 12, p.2623-2630, dec. 2008.

ALVES, H. J.; ROCHA, A. M.; MONTEIRO, M. R.; MORETTI, C.; CABRELON, M. D.; SCHWENGBER, C. A.; MILINSK, M. C. Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production. **Applied Clay Science**, v. 91-92, p.98-104, apr. 2014.

ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A. R. A. SULAIMAN, N. M. N. The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p.3456-3470, jun. 2012.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BASKAR, G.; GURUGULLADEVI, A.; NISHANTHINI, T.; Aiswarya, R.; Tamilarasan, K. Optimization and kinetics of biodiesel production from Mahua oil using manganese doped zinc oxide nanocatalyst. **Renewable Energy**, v. 103, p.641-646, apr. 2017.

BAZARGAN, A.; KOSTIC M. D.; STAMENKOVIC, O. S.; VELJKOVIC, V. B.; MCKAY, G. A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production. **Fuel**, v. 150, p.519-525, jun. 2015.

BERGMANN, J. C.; TUPINAMBÁ, D. D.; COSTA, O. Y. A.; ALMEIDA, J. R. M.; BARRETO, C. C.; QUIRINO, B. F. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p.411-420, may. 2013.

BESSLER, K. E.; RODRIGUES, L. C. Os polimorfos de carbonato de cálcio: uma síntese fácil de aragonita. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p.178-180, 2008.

BIODIESELBR: Até onde podemos chegar? Curitiba: Biodieselbr, v. 8, n. 46, mai / jun. 2015. Bimestral. ISSN: 1982-3754.

BOAHENE, P. E.; SONI, KAPIL K.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Application of different pore diameter SBA-15 supports for heavy gas oil hydrotreatment using FeW catalyt. **Applied Catalysis A: General**, v. 402, n. 1-2, p.31-40, jul. 2011.

BORO, J.; DEKA, D.; THAKUR, A. J. A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 1, p.904-910, jan. 2012.

Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60:309-19, 1938.

CAMÚS, J. M. G.; LABORDA, J. Á. G. **Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol**. Madrid:, 2012. 125 p. Disponível em: <http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/Publicacion/doc/VT/vt4_Biocarburantes_liquidos_biodiesel_y_bioetanol.pdf>. Acesso em: 05 dez. 2017.

CASTELLANÓS-NAVARRETE, A.; JANSEN, K. Why do smallholders plant biofuel crops? The 'politics of consent' in Mexico. **Geoforum**, v. 87, p.15-27, dec. 2017.

CÉSAR, A. S.; WERDERITS, D. E.; OLIVEIRA SARAIVA, G. L.; GUABIROBA, R. C. S. The potential of waste cooking oil as supply for the Brazilian biodiesel

chain. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 72, p.246-253, may. 2017.

CHANG, J.; CHENG, J.; LING, T.; CHERN, M.; WANG, G.; CHOU, C.; KUO, C. Low acid value bio-gasoline and bio-diesel made from waste cooking oils using a fast pyrolysis process. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, v. 73, p.1-11, abr. 2017.

CHHETRI, A. B.; WATTS, K. C. Densities of canola, jatropha and soapnut biodiesel at elevated temperatures and pressures. **Fuel**, v. 99, p.210-216, set. 2012.

CHO, Y. B.; SEO, G. High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 22, p.8515-8519, nov. 2010.

CORREIA, L. M.; SABOYA, R. M. A.; CAMPELO, N. S.; CECILIA, J. A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE, C. L. J.; VIEIRA, R. S. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 151, p.207-213, jan. 2014.

COSTA, J. F.; ALMEIDA, M. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J. M. Biodiesel production using oil from fish canning industry wastes. **Energy Conversion And Management**, v. 74, p.17-23, out. 2013.

CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; DE JESUS DE OLIVEIRA, C.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. W.; DIETER, J.; SAMPAIO, S. C. BORSATTO, D. Oxidative stability of biodiesel blends derived from different fatty materials. **Industrial Crops and Products** (Print), v. 89, p. 135-140, n. 2016.

DAI, Y.; WU, J.; CHEN, C.; CHEN, H. Evaluating the optimum operating parameters on transesterification reaction for biodiesel production over a LiAlO₂ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p.370-376, nov. 2015.

DECHAMBRE, D.; THIEN, J.; BARDOW, A. When 2nd generation biofuel meets water – The water solubility and phase stability issue. **Fuel**, v. 209, p.615-623, dec. 2017.

DEGIRMENBASI, N.; COSKUN, S.; BOZ, N.; KALYON, D. M. Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. **Fuel**, v. 153, p.620-627, ago. 2015.

DELFINO, J. R.; PEREIRA, T. C.; VIEGAS, H. D. C.; MARQUES, E. P.; FERREIRA, A. A. P.; ZHANG, L.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. B. A simple and fast method to determine water content in biodiesel by electrochemical impedance spectroscopy. **Talanta**, v. 179, p.753-759, mar. 2018.

DEMIRBAS, Ayhan. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion And Management**, v. 50, n. 1, p.14-34, jan. 2009.

DESHMANE, V. G.; ADEWUYI, Y. G. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound. **Fuel**, v. 107, p.474-482, may. 2013.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; DÍAZ, J. D. M.; POLO, M. S.; UTRILLA, J. R. Biodiesel production using calcium manganese oxide as catalyst and different raw materials. **Energy Conversion and Management**, v. 65, p.647-653, jan. 2013.

DIYA'UDDEEN, B. H.; AZIZ, A. R. A.; DAUD, W. M. A. W.; CHAKRABARTI, M. H. Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 90, n. 3, p.164-179, may. 2012.

DOSHI, A.; PASCOE, S.; COGLAN, L.; RAINEY, T. J. Economic and policy issues in the production of algae-based biofuels: A review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 64, p.329-337, out. 2016.

ENGIN, B.; DEMIRTAŞ, H.; EKEN, M. Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, n. 2, p.268-277, feb. 2006.

FARIED, M.; SAMER, M.; ABDELSALAM, E.; Yousef, R. S.; Attia, Y. A.; Ali, A.S. Biodiesel production from microalgae: Processes, technologies and recent advancements. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 79, p.893-913, nov. 2017.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p.2-27, jul. 2012.

FERRERO, G. O.; ALMEIDA, M. F.; ALVIM-FERRAZ, M. C. m.; Dias, J. M. Glycerol-enriched heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean

oil and waste frying oil. **Energy Conversion and Management**, v. 89, p.665-671, jan. 2015.

FREGOLENTE, P. B. L.; FREGOLENTE, L. V.; MACIEL, M. R. W. Water Content in Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 6, p.1817-1821, 17 may. 2012.

GAURAV, N.; SIVASANKARI, S.; KIRAN, G. S.; NINAWA, A.; SELVIN, J.; Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p.205-214, jun. 2017.

GRANADOS, M. L.; ALBA-RUBIO, A. C.; VILA, F.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R. Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. **Journal Of Catalysis**, v. 276, n. 2, p.229-236, 15 Dec. 2010.

GUPTA, A. R.; YADAV, S. V.; RATHOD, V. K. Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound. **Fuel**, v. 158, p.800-806, out. 2015.

HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p.445-464, may. 2017.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Indicadores IBGE** : Estatística da Produção Pecuária Setembro de 2017. 47 p. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Pecuaria/Fasciculo_Indicadores_IBGE/abate-leite-couro-ovos_201702caderno.pdf>. Acesso em: 29 out. 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**: 1ª Edição Digital. 4. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008. 1020 p.

JIA, L.; LI, Y.; CHEN, J.; GUO, X.; LOU, S.; DUAN, H. Montmorillonite-supported KF/CaO: a new solid base catalyst for biodiesel production. **Res Chem Intermed**, v. 42, p.1791-1807, jun. 2016.

JOSHI, GIRDHAR; RAWAT, DEVENDRA S.; LAMBA, BHAWNA Y.; BISHT, K. K.; KUMAR, P.; KUMAR, N.; KUMAR, S. Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides. **Energy Conversion And Management**, v. 96, p.258-267, may 2015.

KAUR, M.; ALI, A. Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils. **Renewable Energy**, v. 36, n. 11, p.2866-2871, nov. 2011.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p.696-700, jan. 2009.

KHEMTHONG, P.; LUADTHONG, C.; NUALPAENG, W.; Changsuwan, P.; Tongprem, P.; Viriya-empikul, N.; Faungnawakij, K. Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 190, n. 1, p.112-116, aug. 2012.

KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress In Energy And Combustion Science**, v. 36, n. 3, p.364-373, jun. 2010.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress In Energy and Combustion Science**, v. 58, p.36-59, jan. 2017.

KOLITCHEFF, S.; JOLIMAITRE, E.; HUGON, A.; VERSTRAETE, J.; CARRETTE, P.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M. Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports: Influence of the pore network organization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 248, p.91-98, ago. 2017.

KOSTIĆ, M. D.; BAZARGAN, A.; STAMENKOVIĆ, O. S.; VELJKOVIĆ, V. B.; MCKAY, G. Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar. **Fuel**, v. 163, p.304-313, jan. 2016.

KOUZU, M.; HIDAHA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. **Fuel**, v. 93, p.1-12, mar. 2012.

KOUZU, M.; HIDAHA, J.; WAKABAYASHI, K.; TSUNOMORI, M. Solid base catalysis of calcium glyceroxide for a reaction to convert vegetable oil into its methyl esters. **Applied Catalysis A: General**, v. 390, n. 1-2, p.11-18, 20 Dec. 2010a.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAHA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, n. 12, p.2798-2806, set. 2008a.

KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; YAMANAKA, S.; HIDAHA, J. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1-2, p.357-365, 1, Jan. 2008b.

KOUZU, M.; TSUNOMORI, M.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 4, p.488-494, Jul. 2010B.

KUMAR, G. SURESH; THAMIZHAVEL, A.; GIRIJA, E.K. Microwave conversion of eggshells into flower-like hydroxyapatite nanostructure for biomedical applications. **Materials Letters**, v. 76, p.198-200, jun. 2012.

LACA, A.; LACA, A.; DÍAZ, M. Eggshell waste as catalyst: A review. **Journal Of Environmental Management**, v. 197, p.351-359, jul. 2017.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 4, p.500-518, jul. 2010.

LANI, N. S.; NGADI, N.; YAHYA, N. Y.; RAHMAN, R. A. Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Journal Of Cleaner Production**, v. 146, p.116-124, mar. 2017.

LEE, H. V.; JUAN, J. C.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Preparation and application of binary acid–base CaO–La₂O₃ catalyst for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 74, p.124-132, feb. 2015.

LEÓN-REINA, L.; CABEZA, A.; RIUS, J.; MAIRELES-TORRES, P.; ALBARUBIO, A. C.; GRANADOS, M. L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. **Journal Of Catalysis**, v. 300, p.30-36, Apr. 2013.

LIU, L.; WANG, Y.; FU, W. Highly selective detection of sulfide through poisoning silver nanoparticle catalysts. **Sensors And Actuators B: Chemical**, v. 247, p.414-420, aug. 2017.

LIU, X.; PIAO, X.; WANG, Y.; ZHU, S.; HE, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. **Fuel**, v. 87, n. 7, p.1076-1082, jun. 2008.

LUKIĆ, I.; KESIĆ, Ž.; ZDUJIĆ, M.; SKALA, D. Calcium diglyceroxide synthesized by mechanochemical treatment, its characterization and application as catalyst for fatty acid methyl esters production. **Fuel**, v. 165, p.159-165, feb. 2016.

MA, F.; A HANNA, M. Biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 70, n. 1, p.1-15, out. 1999.

MARINKOVIĆ, D. M.; STANKOVIĆ, M. V.; VELIČKOVIĆ, A. V.; AVRAMOVIĆ, J. M.; MILADINOVIĆ, M. R.; STAMENKOVIĆ, O. O.; VELJKOVIĆ, V. B.; JOVANOVIĆ, D. M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p.1387-1408, apr. 2016.

MASSA, M.; ANDERSSON, A.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G.; LENRICK, F.; WALLEMBERG, L. R. Performance of ZrO₂-supported Nb- and W-oxide in the gas-phase dehydration of glycerol to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 297, p.93-109, jan. 2013.

MOHAMAD, M.; NGADI, N.; WONG, S. L.; JUSOH, M.; YAHYA, N. Y. Prediction of biodiesel yield during transesterification process using response surface methodology. **Fuel**, v. 190, p.104-112, feb. 2017.

MONCADA, J. A.; LUKSZO, Z.; JUNGINGER, M.; FAAIJ, A.; WEIJNEN, M.; A conceptual framework for the analysis of the effect of institutions on biofuel supply chains. **Applied Energy**, v. 185, p.895-915, jan. 2017.

MURAKAMI, F. S.; RODRIGUES, P. O.; CAMPOS, C. M. T.; SILVA, M. A. S. Physicochemical study of CaCO₃ from egg shells. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, p.658-662, sep. 2007. FapUNIFESP (SciELO).

NADEEM, H.; HABIB, N. Z.; NG, C. A.; ZOOROB, S. E.; MUSTAFFA, Z.; CHEE, S. Y.; YOUNAS, M. Utilization of catalyzed waste vegetable oil as a binder for the production of environmentally friendly roofing tiles. **Journal of Cleaner Production**, v. 145, p.250-261, mar. 2017.

NAIR, P.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N.; SHARMA, Y. C. Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from Mereterix mereterix as a heterogeneous catalyst. **Journal Of Cleaner Production**, v. 29-30, p.82-90, jul. 2012.

NIJU, S.; MEERA, K.m.; BEGUM, S.; Anantharaman, N. Modification of egg shell and its application in biodiesel production. **Journal Of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 5, p.702-706, nov. 2014.

NURFITRI, I.; MANIAM, G. P.; HINDRYAWATI, N.; YUSOFF, M. M.; GANESAN, S. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 74, p.395-402, oct. 2013.

OLIVEIRA, C. J.; CARNEIRO JUNIOR, J. A. M.; ALVES, C. T. Influência da variação da razão molar álcool/óleo e percentual de catalisador na síntese do biodiesel a partir de óleo residual. **E-xacta**, Belo Horizonte, v. 8, n. 1, p.43-56, 2015.

OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. A literature review on adding value to solid residues Egg shells. **J. Clean Prod.** v.46, p.42-47, 2013.

OLUTOYE, M. A.; WONG, S. W.; CHIN, L. H.; AMANI, H.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Synthesis of fatty acid methyl esters via the transesterification of waste cooking oil by methanol with a barium-modified montmorillonite K10 catalyst. **Renewable Energy**, v. 86, p.392-398, feb. 2016.

ORTIZ, F. J. G.; SERRERA, A.; GALERA, S.; OLLERO, P. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. **Energy**, v. 56, p.193-206, jul. 2013.

PRABU, S. S.; ASOKAN, M.A.; ROY, R.; FRANCIS, S.; SREELEKH, M. K. Performance, combustion and emission characteristics of diesel engine fuelled with waste cooking oil bio-diesel/diesel blends with additives. **Energy**, v. 122, p.638-648, mar. 2017.

PURI, M.; ABRAHAM, R. E.; BARROW, C. J. Biofuel production: Prospects, challenges and feedstock in Australia. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 8, p.6022-6031, out. 2012.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JUNIOR, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p.475-493, nov. 2013.

RAMOS, L. P.; BRUGNAGO, R. J.; SILVA, F. R.; CORDEIRO, C. S.; WYPYCH, F. Simultaneous esterification and transesterification of acid oils using layered zinc carboxylates as bifunctional catalysts. **Química Nova**, p.46-54, 2014.

RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Raw Materials, Production Technologies and Fuel Properties. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p.317-369, 2017.

RANUCCI, C.R.; COLPINI, L.M.S.; MONTEIRO, M.R.; KOTHE, V.; GASPARRINI, L. J.; ALVES, H. A. Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p.703-707, jun. 2015.

REYERO, I.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M. Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts. **Chemical Engineering Research And Design**, v. 92, n. 8, p.1519-1530, aug. 2014.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; REYES-CRUZ, F. M.; RUBIO-ROSAS, E.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; RAMÍREZ, E.; VALENTE, J. S. Direct synthesis of calcium diglyceroxide from hydrated lime and glycerol and its evaluation in the transesterification reaction. **Fuel**, v. 138, p.126-133, dec. 2014.

SANO, N.; YAMADA, K.; TSUNAUCHI, S.; TAMON, H. A novel solid base catalyst for transesterification of triglycerides toward biodiesel production: Carbon nanohorn dispersed with calcium ferrite. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p.135-142, jan. 2017.

SANTAMARÍA, M.; AZQUETA, D. Promoting biofuels use in Spain: A cost-benefit analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p.1415-1424, out. 2015.

SCHILLO, R. S.; ISABELLE, D. A.; SHAKIBA, A. Linking advanced biofuels policies with stakeholder interests: A method building on Quality Function Deployment. **Energy Policy**, v. 100, p.126-137, jan. 2017.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergi, 2011. 358 p.

SETYAWAN, H. Y.; ZHU, M.; ZHANG, Z.; Zhang, D. Ignition and combustion characteristics of single droplets of a crude glycerol in comparison with pure glycerol, petroleum diesel, biodiesel and ethanol. **Energy**, v. 113, p.153-159, oct. 2016.

SIGURDSON, S.; SUNDARAMURTHY, V.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Effect of anodic alumina pore diameter variation on template-initiated synthesis of carbon nanotube catalyst supports. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 306, n. 1-2, p.23-32, jul. 2009.

SOUZA, M. T.; MAIA, B. G. O.; TEIXEIRA, L. B.; DE OLIVEIRA, H. G.; TEIXEIRA, A. H. B.; DE OLIVEIRA, A. P. N. Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. **Process Safety And Environmental Protection**, v. 111, p.60-64, oct. 2017.

TANG, Y.; XU, J.; ZHANG, J.; Lu, Y. Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 42, p.198-203, mar. 2013.

TAUFIQ-YAP, Y.H.; LEE, H.V.; YUNUS, R.; JUAN, J. C. Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca–Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. **Chemical Engineering Journal**, v. 178, p.342-347, dec. 2011.

TENG, W. K.; NGOH, G. C.; YUSOFF, R.; AROUA, M. K. Microwave-assisted transesterification of industrial grade crude glycerol for the production of glycerol carbonate. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p.469-477, jan. 2016.

TIMILSINA, G. R.; SHRESTHA, A. How much hope should we have for biofuels? **Energy**, v. 36, n. 4, p.2055-2069, apr. 2011.

UZUN, B. B.; KILIÇ, M.; ÖZBAY, N.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties. **Energy**, v. 44, n. 1, p.347-351, ago. 2012.

VELJKOVIĆ, VLADA B.; STAMENKOVIĆ, OLIVERA S.; TASIĆ, M. B. The wastewater treatment in the biodiesel production with alkali-catalyzed transesterification. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v. 32, p.40-60, apr. 2014.

VIRIYA-EMPIKUL, N.; KRASAE, P.; PUTTASAWAT, B.; YOOSUK, B.; CHOLLACOO, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology*, v. 101, p.3765-3767, maio 2010.

WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 11, p.2883-2885, jun. 2009.

XIE, W.; ZHAO, L. Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p.34-42, mar. 2014.

XIE, W.; ZHAO, L. Production of biodiesel by transesterification of soybean oil using calcium supported tin oxides as heterogeneous catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 76, p.55-62, dec. 2013.

YUAN, P.; LIU, J.; LI, Y.; Fan, Y.; Shi, G.; Liu, H.; Bao, X. Effect of pore diameter and structure of mesoporous sieve supported catalysts on hydrodesulfurization performance. **Chemical Engineering Science**, v. 111, p.381-389, may. 2014.

ZHOU, Q.; ZHANG, H.; CHANG, F.; LI, H.; PAN, H.; XUE, W.; HU, D.; YANG, S. Nano La₂ O₃ as a heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis by

transesterification of *Jatropha curcas* L. oil. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p.385-392, nov. 2015.

ZHU, L.; NUGROHO, Y. K.; SHAKEEL, S.R.; LI, Z.; MARTINKAUPPI, B.; HILTUNEN, E. Using microalgae to produce liquid transportation biodiesel: What is next?. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 78, p.391-400, out. 2017.