



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação de materiais alternativos como potenciais catalisadores para obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja

Autora: Ana Lúcia da Silva Rocha

Orientador: Prof. Dr. Oscar W. Perez-Lopez

Coorientadora: MSc. Morgana Rosset

Porto Alegre, maio de 2021

Autora: Ana Lúcia da Silva Rocha

Avaliação de materiais alternativos como potenciais catalisadores para obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Oscar W. Perez-Lopez
Coorientadora: MSc. Morgana Rosset

Banca Examinadora:

Professor Doutor, Pedro Juarez Melo, UFRGS

Professora Doutora, Camila Calgaro Otonelli, IFSul

Porto Alegre

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus pela oportunidade de estar vivendo este momento tão importante com saúde, mesmo em tempos tão difíceis como os atuais. Agradeço também por todo incentivo para superar as dificuldades que tive ao longo deste curso.

Agradeço aos meus pais Alberto e Vera Lúcia por serem a base mais sólida que poderia ter em minha vida. O incentivo e apoio que recebo de vocês faz toda a diferença para que eu possa correr atrás dos meus sonhos e comemorar as realizações que obtenho pelo caminho. Obrigado por sua presença e amor incondicionais, sei que fui capaz de superar os obstáculos que a vida me apresentou pois tenho vocês sempre ao meu lado.

Aos meus irmãos e irmã, às minhas cunhadas, sobrinhos e sobrinhas e demais familiares que sempre acreditaram no meu potencial, agradeço por todo amparo que sempre me proporcionam para que eu pudesse concluir mais esta etapa. Em especial à minha cunhada Juliana, por todo apoio e assistência durante a escrita deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez, pela confiança e suporte desde o início da minha trajetória acadêmica até a sua conclusão, em especial pelas valiosas contribuições e correções deste trabalho.

À minha coorientadora, MSc. Morgana Rosset, por toda a disposição, incentivo e conhecimento, aspectos que foram essenciais durante a execução e escrita deste trabalho final.

Agradeço também aos demais professores que tive durante a jornada acadêmica do curso de Engenharia Química na UFRGS e que foram fundamentais para a minha formação acadêmica e profissional.

À minha gerente e meus colegas da Ambev Refrigerantes Sapucaia por toda a compreensão e ajuda durante os meses em que me dediquei a este trabalho. Foi possível concluí-lo, pois tinha vocês me apoiando sempre que precisei me ausentar da fábrica.

Aos meus colegas e amigos de faculdade, agradeço o companheirismo desde os momentos mais desesperadores, com matéria acumulada e noites sem dormir, aos momentos de confraternização, solidariedade e camaradagem.

Aos meus demais amigos, agradeço o apoio incondicional e a compreensão pela minha ausência no decorrer da graduação e enquanto eu me dedicava à realização deste trabalho. O carinho que recebo de vocês é essencial em minha vida.

A todos, o meu sincero agradecimento.

RESUMO

A demanda por energia no mundo está crescendo exponencialmente e a utilização de combustíveis provenientes do petróleo vem causando diversos efeitos negativos no meio ambiente. Nesse contexto os biocombustíveis, como o biodiesel, oriundos de fontes renováveis, surgem como uma opção para motores à combustão já existentes. O biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação entre um álcool de cadeia curta, como o metanol, e óleos vegetais ou gordura animal, sendo muito utilizado o óleo de soja. O processo industrial de produção desse biocombustível ocorre via catálise homogênea, mas o processo via catálise heterogênea apresenta diversas vantagens, como diminuição de etapas de processo, melhor separação entre catalisador e produtos da reação e menor quantidade de resíduos gerados. O objetivo deste trabalho é avaliar catalisadores provenientes de materiais comerciais de baixo custo para a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja refinado virgem e óleo residual usado no cozimento de alimentos. Os catalisadores utilizados foram casca de ovo de galinha e calcita, após tratamento térmico prévio, e cal virgem e gesso comerciais. Esses materiais foram caracterizados com análise termogravimétrica, difração de raios-X e dessorção à temperatura programada (TPD-CO₂). Os ensaios experimentais ocorreram na temperatura de 65 °C durante duas horas com razão metanol/óleo de 9:1 e 3% em peso de catalisador. O rendimento em biodiesel seria obtido por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), mas não foi possível realizar devido à pandemia de Covid-19. Considerando que os catalisadores com sítios de maior força básica são aqueles que apresentam melhor atividade catalítica para esta reação, pode-se inferir que os catalisadores mais promissores são os obtidos a partir da calcita e da casca de ovo de galinha e a cal virgem comercial.

Palavras-chave: *biocombustível, catálise heterogênea, transesterificação, óleo de cozinha usado, CaO.*

ABSTRACT

Energy consumption is growing exponentially in the world and the use of petroleum-based fuels causes several negative effects on the environment. In this context, biofuels, such as biodiesel, from renewable sources, appear as an option for existing combustion engines. Biodiesel is obtained from the transesterification reaction between short-chain alcohol, such as methanol, and vegetable oils or animal fat, with soybean oil being widely used. The industrial process for producing this biofuel occurs via homogeneous catalysis, but the process via heterogeneous catalysis has several advantages, such as reduced process steps, better separation between catalyst and reaction products, and less waste generated. The objective of this work is evaluate catalysts from low-cost commercial materials to obtaining biodiesel from virgin refined soybean oil and residual oil used for cooking. The catalysts used were chicken eggshell and calcite, after previous heat treatment, and commercial lime and plaster. These materials were characterized with thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, and temperature-programmed desorption (TPD-CO₂). The experiments were performed at 65 ° C for two hours with a methanol/oil ratio of 9:1 and 3wt% of catalyst. The biodiesel yield would be obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), but it was not possible to perform due to the pandemic. Considering that catalysts with basic strength sites are those that have the best catalytic activity for this reaction, it can be inferred that the most promising catalysts are those obtained from chicken eggshell and calcite, and commercial lime.

Keywords: *biofuel, heterogeneous catalysis, transesterification, waste cooking oil, CaO.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Gráfico comparativo entre a emissão de poluentes a partir da queima do diesel, do diesel que possui em sua composição 20% de biodiesel (B20) e biodiesel puro (B100).	3
Figura 2: Produção de biodiesel em mil metros cúbicos, desde 2005 até 2028 em função do percentual de mistura no diesel.....	4
Figura 3: Esquema da reação de transesterificação.....	5
Figura 4: Diagrama das etapas necessárias para a produção de biodiesel.	5
Figura 5: Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel.....	7
Figura 6: Oferta e demanda de soja no Brasil em 2020, em megatoneladas (Mt).	8
Figura 7: Amostras comparativas de óleo de soja virgem e o óleo de soja após uso doméstico. Na imagem da direita o óleo usado foi deixado em repouso por 24h.....	16
Figura 8: Conjunto experimental utilizado nos ensaios.	17
Figura 9: Mistura líquida de reagentes e produtos logo após filtração em funil de decantação.	17
Figura 10: Esquema do funcionamento de um equipamento de FTIR.....	20
Figura 11: Espectros de infravermelho utilizados para elaboração da curva de calibração.	21
Figura 12: Curvas termogravimétricas para as amostras sem tratamento térmico de casca de ovo e calcita, Casca ST e C325 ST, respectivamente.	22
Figura 13: Difractogramas das amostras de Gesso, Cal V, C325, Casca, C325 ST e Casca ST. ...	23
Figura 14: Perfis de TPD-CO ₂ das amostras de Casca, C325, Cal V e Gesso.	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre rota metálica e etílica.....	7
Tabela 2: Diferentes catalisadores utilizados na reação de transesterificação com óleos vegetais de grau alimentício.	11
Tabela 3: Catalisadores calcinados ricos em CaO utilizados na reação de transesterificação com óleo de cozinha usado (WCO).	13
Tabela 4: Informações sobre os catalisadores utilizados.	15
Tabela 5: Parâmetros utilizados para cada ensaio experimental de transesterificação.	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIOVE – Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

AESBE – Associação Brasileira das Empresas Estaduais de Saneamento Básico

AGEITEC – Agência Embrapa de Informação Tecnológica

AMCSD – American Mineralogist Crystal Structure Database

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

CNPE – Conselho Nacional de Política Energética

DRX – Difração de Raios-X

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

SINDOLEO – Sindicato da Indústria de Óleos Vegetais e seus derivados do Estado De São Paulo

TGA – Análise Termogravimétrica

TPD-CO₂ – Dessorção à temperatura programada

WCO – Waste Cooking Oil; óleo de cozinha usado, em inglês.

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Biodiesel	3
2.2	Método de produção do Biodiesel	4
2.3	Matérias Primas	6
2.3.1	Álcool	6
2.3.2	Óleo de soja	7
2.3.3	Óleo de cozinha usado	9
2.4	Catalisadores	10
2.4.1	Catalisadores Homogêneos	10
2.4.2	Catalisadores Heterogêneos	10
2.5	Glicerol	14
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Materiais	15
3.1.1	Reagentes	15
3.1.2	Catalisadores	15
3.2	Preparação das amostras	15
3.2.1	Reagentes	15
3.2.2	Catalisadores	16
3.3	Metodologia	16
3.4	Caracterização dos catalisadores	18
3.4.1	TGA	18
3.4.2	DRX	18
3.4.3	TPD-CO ₂	19
3.5	Cálculo de rendimento em biodiesel a partir da análise de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	19
4	Resultados	22
4.1	Caracterização dos catalisadores	22
4.1.1	Análise termogravimétrica (TGA)	22
4.1.2	Difração de raios-X (DRX)	23
4.1.3	Dessorção à temperatura programada (TPD)	24
4.2	Ensaio catalítico de transesterificação do óleo de soja	25
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	28
	REFERÊNCIAS	29

1 Introdução

A demanda de energia no mundo é crescente e ela tende a aumentar ainda mais nas próximas décadas. Esse crescimento expressivo vem da decorrência multifatorial do crescimento da economia global e da expansão da população mundial, resultando em maior necessidade de energia para o transporte, para aplicações industriais e para diversos outros fins (Avhad e Marchetti, 2015; Singh et al., 2020).

Ainda há grande dependência dos combustíveis derivados do petróleo para a geração de energia. Esse fato é muito preocupante, visto que a queima desses combustíveis emite poluentes no ar, influencia no aumento do aquecimento global e das mudanças climáticas, da poluição aquática por decorrência do derramamento de óleo e da liberação de outros resíduos tóxicos. O petróleo é uma fonte finita e cara, aliado ao seu grande potencial poluidor, vem tornando os seus derivados cada vez menos atrativos e aumentando a busca por outras alternativas de fontes energéticas, principalmente as renováveis (Borges e Díaz, 2012; Silva, 2011).

Neste campo a produção de biodiesel ganhou espaço, visto que provém de fontes renováveis, se trata de um combustível biodegradável, com baixo teor de enxofre e aromáticos, alto índice de cetano e alto teor de oxigênio. Além de promover a redução de emissões de gases poluentes, ele ainda se destaca por sua eficiência energética. Na fabricação desse combustível, o Brasil se destaca como um dos maiores produtores mundiais, junto aos Estados Unidos, Alemanha e outros países (Da Silva César et al., 2019; Ur Rahman et al., 2021).

O biodiesel é formado por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa decorrente de óleos vegetais ou gorduras animais, possuindo características físico-químicas parecidas ao diesel mineral, o que permite o seu uso puro ou misturado ao diesel em motores a combustão (Knothe et al., 2006; Parente, 2003). A transesterificação é o processo mais utilizado na indústria, nela os óleos vegetais e as gorduras animais reagem com álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, com a utilização de catalisadores básicos homogêneos, como hidróxido de potássio, de sódio e metilato de sódio (Parente, 2003).

A utilização de catalisadores homogêneos apresenta desvantagens como taxa de reação lenta, problemas associados ao processo de separação e poluição ambiental, devido aos processos de lavagem e purificação para manter a qualidade do biodiesel e a corrosão de equipamentos (Rosset, 2017; Zabeti et al., 2009). Sendo assim, os catalisadores heterogêneos surgem como uma alternativa por necessitarem de operações simples de separação entre produtos e o catalisador, além da possibilidade de recuperação e reutilização do catalisador, podendo levar a uma atividade mais prolongada. Ainda, os catalisadores básicos são mais utilizados do que os ácidos, pois apresentam taxa de reação mais alta em menores temperaturas e menor razão molar álcool/óleo, obtendo rendimentos de biodiesel superiores a 98% (Borges e Díaz, 2012; Jayakumar et al., 2021).

O objetivo deste trabalho é estudar a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja refinado virgem e usado utilizando catalisadores heterogêneos provenientes de materiais comerciais de baixo custo já disponíveis no mercado nacional. Serão utilizados catalisadores básicos que possuem em sua composição derivados de cálcio caracterizados com análise termogravimétrica, difração de raios X e dessorção à temperatura programada (TPD-CO₂). O rendimento em biodiesel dos ensaios catalíticos seria obtido por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), no entanto, não foi possível concluir esta parte do trabalho em função das restrições impostas pela pandemia de Covid-19. Os

2 Avaliação de materiais alternativos como potenciais catalisadores para obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja

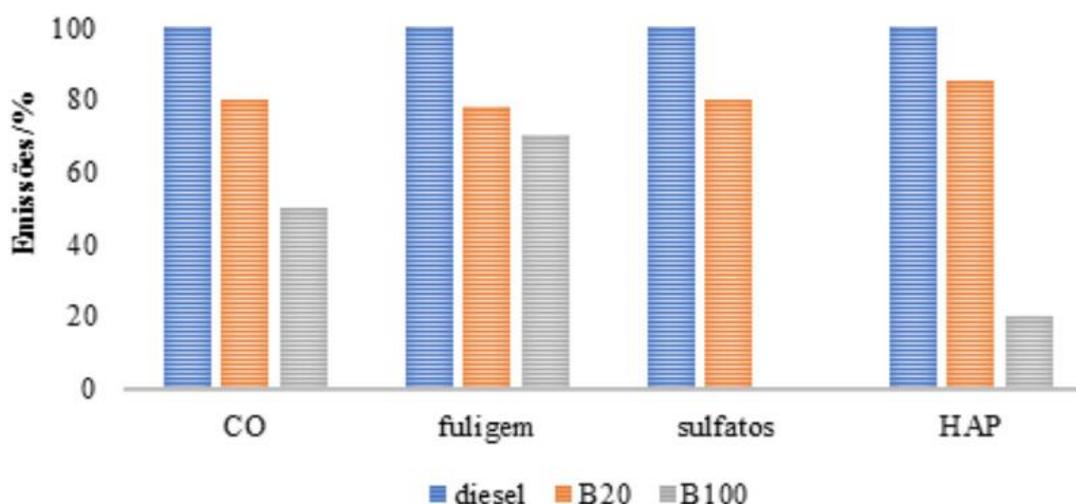
catalisadores mais relevantes estudados neste trabalho são a cal virgem comercial e os obtidos a partir do tratamento térmico da calcita comercial e da casca de ovo de galinha.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Biodiesel

O biodiesel, em um contexto amplo, é de suma importância para o desenvolvimento dos países, tanto em relação a economia como em relação a sustentabilidade ambiental. Há uma busca cada vez maior por energias renováveis e o biodiesel configura-se como um biocombustível que pode ser utilizado em qualquer motor de combustão interna sem a necessidade de modificação, apresentando grande vantagem competitiva. Ademais, a sua utilização representa importante diminuição da emissão de poluentes, sendo utilizado de forma pura ou misturada, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1: Gráfico comparativo entre a emissão de poluentes a partir da queima do diesel, do diesel que possui em sua composição 20% de biodiesel (B20) e biodiesel puro (B100).



Fonte: Costa e Pereira, 2020. A abreviatura CO refere-se ao monóxido de carbono e a HAP, aos compostos aromáticos policíclicos.

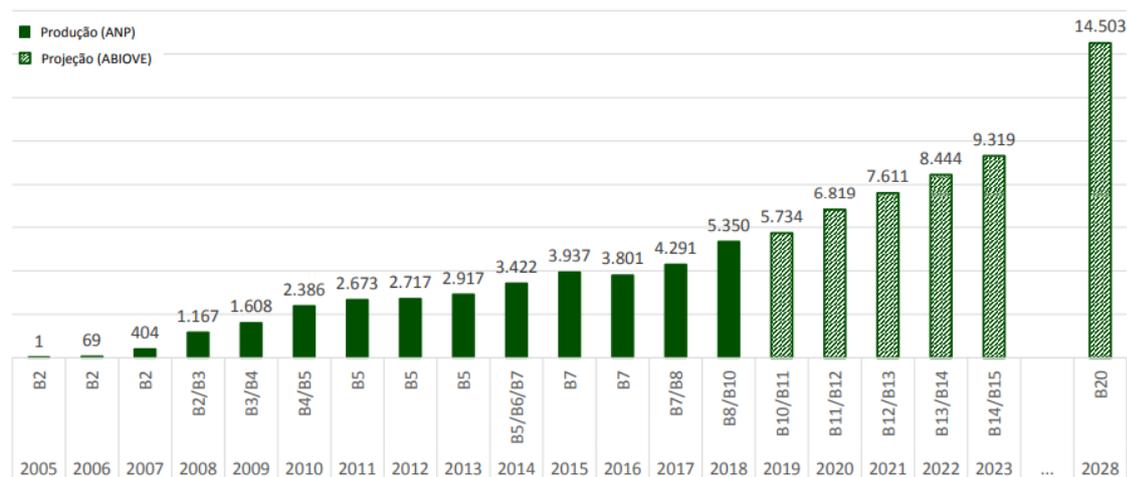
Em 2004 foi criado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel, que tem por intuito estimular o crescimento da produção de biodiesel ao mesmo tempo que incentiva a produção de matérias primas procedentes da agricultura familiar. Ou seja, além do impacto ambiental e econômico, a produção desse biocombustível tem grande impacto social em nosso país, visto que aumenta a renda das famílias participantes e torna o uso da terra mais eficiente (Guiducci e Laviola, 2019).

Um dos desdobramentos mais importantes desse programa foi a obrigatoriedade, por decreto governamental em 2008, da mistura de 2% de biodiesel ao diesel proveniente de combustíveis fósseis, tendo como objetivo atingir a marca de 15% até o ano de 2023. Em primeiro de março deste ano passou a vigorar no Brasil a adição obrigatória de 13% de biodiesel no diesel (ANP, 2021a).

No período de 2000 a 2018, foi observado um crescimento da venda de óleo diesel que passou de 35,15 milhões para 55,63 milhões de metros cúbicos, representando um crescimento médio de 2,6% ao ano (ANP, 2021b). Se nos próximos 10 anos essa taxa de crescimento se mantiver, as vendas de óleo diesel deverão atingir 71,91 milhões de metros cúbicos em 2028.

O crescimento da venda de óleo diesel, alinhado com o aumento da adição obrigatória de biodiesel, influencia consequentemente no aumento da demanda desse biocombustível. Em 2018 a produção foi de 5,35 milhões de metros cúbicos e a previsão, em 2028, com uma mistura em 20% de biodiesel no diesel mineral, é uma demanda de 14,5 milhões de metros cúbicos. Isso representaria um crescimento médio de 10,5% ao ano pelos próximos 10 anos (ABIOVE, 2021).

Figura 2: Produção de biodiesel em mil metros cúbicos, desde 2005 até 2028 em função do percentual de mistura no diesel.



Fonte: ABIOVE, 2021.

Outro fator que contribui para esse crescimento acelerado é a criação da Política Nacional de Biocombustíveis, a RenovaBio, em 2017. O objetivo dessa política é estabelecer metas de redução de emissões de CO₂ para o mercado de combustíveis, incentivando a produção de biocombustíveis. As metas nacionais de descarbonização foram definidas pela Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 15/2019, com vigência entre 2019 e 2029 (ANP, 2020).

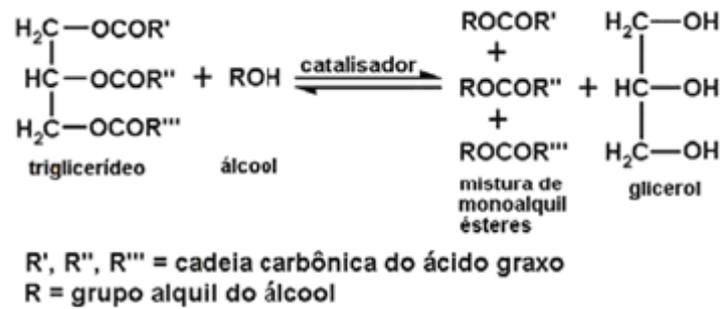
As metas estabelecidas pelo CNPE serão anualmente desdobradas em metas individuais compulsórias para os distribuidores de combustíveis, conforme suas participações neste mercado, nos termos da Resolução ANP nº 791/2019. Cada produtor e importador de combustível que participa do programa receberá uma certificação que refletirá exatamente a sua contribuição para a mitigação de gases de efeito estufa pela utilização de biocombustíveis em substituição aos de origem fóssil, em termos de toneladas de CO₂ equivalente (ANP, 2020).

2.2 Método de produção do Biodiesel

O biodiesel pode ser obtido a partir de diferentes reações químicas, como craqueamento, esterificação e destilação reativa, contudo, o processo de transesterificação é o mais comumente utilizado tendo em vista o seu alto desempenho e a produção de ésteres com características semelhantes ao diesel (Knothe et al., 2006; Singh et al., 2020).

Na reação de transesterificação, os triglicerídeos presentes no óleo são convertidos em moléculas menores de ésteres de ácido graxo (biodiesel) na presença de um álcool primário e mediante o uso de um catalisador, como representado na Figura 3.

Figura 3: Esquema da reação de transesterificação.



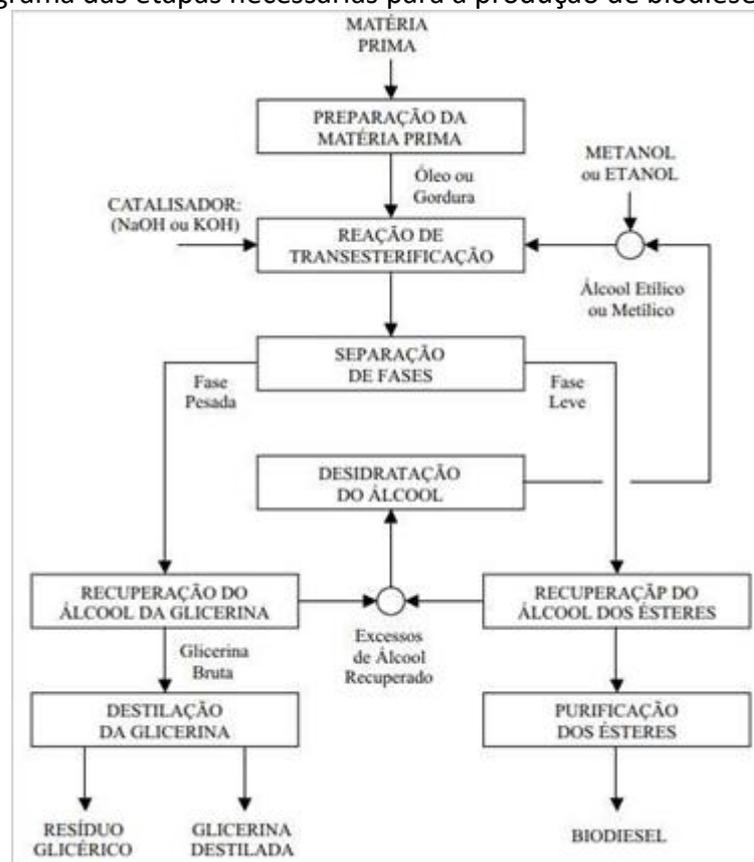
Fonte: AGEITEC, 2021.

A primeira etapa da reação é a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguida pela etapa em que os diglicerídeos são convertidos em monoglicerídeos e, por fim, em glicerol, produzindo uma molécula de éster metílico a cada etapa (Borges e Díaz, 2012).

A reação de transesterificação é de caráter reversível e influenciada por diversos fatores, como razão molar álcool/óleo, tipo de álcool, conteúdo de água e de ácidos graxos livres do óleo, quantidade e tipo de catalisador, temperatura reacional e velocidade de agitação. Desta forma, existem diversos estudos para definição dos parâmetros ótimos de obtenção do melhor rendimento em biodiesel (Borges e Díaz, 2012; Boschetti Susin, 2018; Catarino et al., 2017; Hamze et al., 2015).

Industrialmente são necessárias algumas etapas além da reação de transesterificação para obtenção do biodiesel dentro das especificações de qualidade esperadas. O diagrama de blocos da Figura 4 ilustra essas etapas.

Figura 4: Diagrama das etapas necessárias para a produção de biodiesel.



Fonte: Parente, 2003.

O processo inicia com o pré-tratamento da matéria-prima, dependendo da natureza e da qualidade da mesma. É comum o uso da blendagem de óleo vegetais com gordura animal, como o sebo bovino, visando um menor custo da matéria prima (Soares Dias et al., 2020). O pré-tratamento é feito com ácido fosfórico para precipitação dos fosfatídeos não hidratáveis, seguido pela neutralização com soda cáustica para eliminação dos ácidos graxos livres e filtração com sílica ou terra ativada para adsorver fosfatídeos residuais, traços de metal e sabões formados na etapa de neutralização (Lopes, 2008).

Após a reação de transesterificação, ocorre a separação da glicerina, sabão e impurezas por decantação, visto que esses compostos são mais densos que o biodiesel e se depositam no fundo do separador. Após essa etapa o biodiesel, que se encontra na fase superior, segue para as etapas de lavagem com água e ácidos para neutralização de excessos do catalisador básico homogêneo utilizado na reação e retirada de demais impurezas. Por fim, o biodiesel passa por processo de secagem para evaporar o excesso de água (Knothe et al., 2006).

2.3 Matérias Primas

2.3.1 Álcool

O triglicerídeo e o álcool reagem em uma proporção molar estequiométrica de 1:3, respectivamente. No entanto, a quantidade de álcool utilizada industrialmente é muito maior, no mínimo o dobro da quantidade estequiométrica, com o intuito de melhorar o rendimento de ésteres deslocando o equilíbrio da reação para a formação dos produtos. Essa quantidade maior também contribui para a formação de uma fase separada de glicerol (Avhad e Marchetti, 2015; Knothe et al., 2006).

A reação de transesterificação pode ser realizada utilizando álcoois de cadeia curta, cadeia longa e cíclicos, todavia, o etanol e o metanol são comumente utilizados em função do seu baixo custo, boa disponibilidade e alta reatividade (Avhad e Marchetti, 2015).

A utilização do etanol como matéria prima do processo torna essa opção ambientalmente mais interessante, em função da sua origem renovável, baixa toxicidade e grande disponibilidade, visto que pode ser produzido a partir da cana-de-açúcar. Entretanto, para tornar o processo viável economicamente é necessário a adição de uma quantidade excessiva de reagente, devido a sua baixa reatividade, e ainda apresenta outros inconvenientes, como a dificuldade da separação entre biodiesel e glicerina (Brandão et al., 2006).

O metanol é atualmente o álcool de cadeia curta mais utilizado, visto que, apesar de sua toxicidade, ele apresenta diversas vantagens em sua aplicação. Dentre elas vale destacar a menor quantidade excedente necessária, sua maior reatividade, condições de temperatura e tempo de reação menores, além do seu uso evitar o excesso de água na reação comparado ao etanol hidratado (Borges e Díaz, 2012; Parente, 2003; Singh et al., 2020).

Tabela 1: Comparação entre rota metílica e etílica.

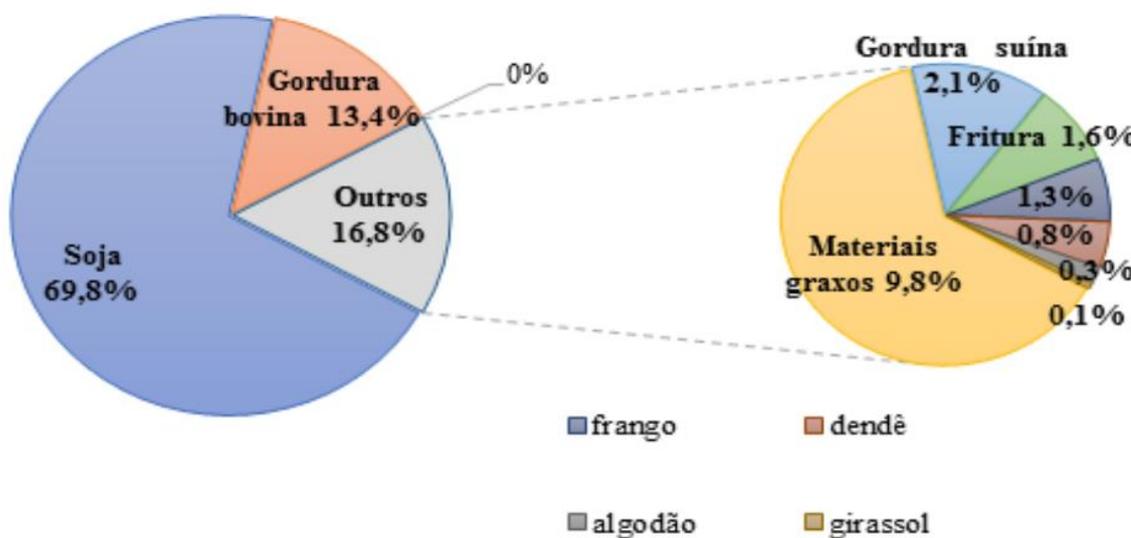
Quantidade e condições usuais médias	Rota Metílica	Rota Etílica
Consumo de álcool a cada mil litros de Biodiesel	90 kg	130 kg
Temperatura da reação	60 °C	85 °C
Tempo de reação	45 minutos	90 minutos

Fonte: Adaptado de Parente, 2003.

2.3.2 Óleo de soja

O território brasileiro apresenta uma ampla biodiversidade quanto à produção de vegetais que podem ser utilizados na produção do biodiesel após a extração do óleo, como copaíba, dendê, amendoim, soja, algodão, mamona, entre outros. Entretanto, o óleo de soja tem sido a matéria prima mais utilizada dentre todas as outras, como apresentado na Figura 5. Essa hegemonia deve-se à tecnologia empregada na produção dos grãos, à produção em larga escala e, conseqüentemente, maior disponibilidade, tornando os preços mais competitivos do que as demais matérias primas.

Figura 5: Matérias primas utilizadas na produção de biodiesel.



Fonte: Costa e Pereira, 2020.

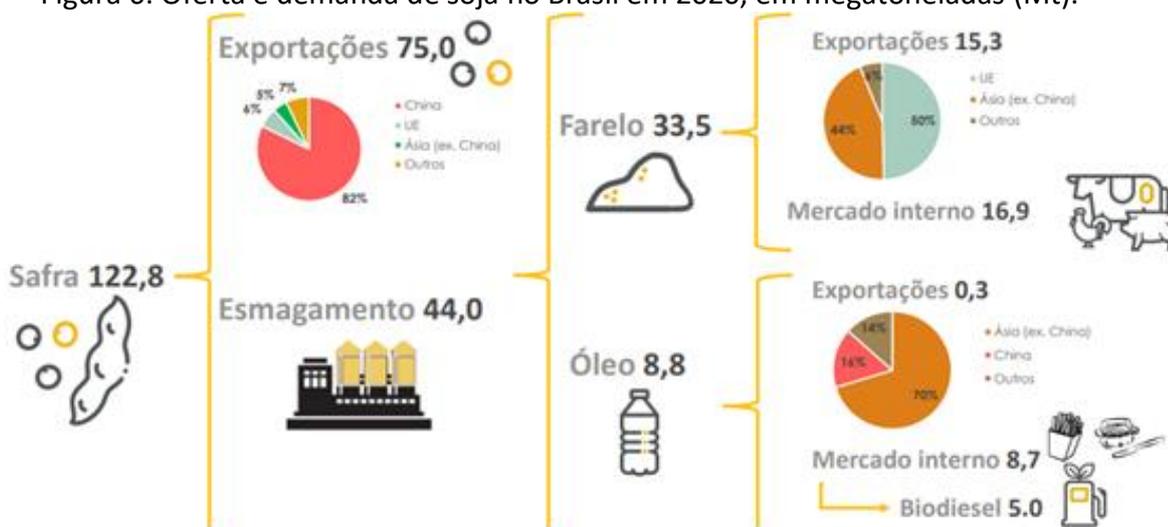
A soja é uma semente oleaginosa, contendo em torno de 20% de óleo em sua composição, sendo a maior parte do óleo composta por triacilgliceróis. Esses compostos são tri-ésteres formados a partir da combinação de ácidos graxos com o glicerol. Além disso, o óleo pode conter pequenas quantidades de fosfolipídios, esteróis, tocoferóis, clorofilas, carotenoides e ácidos graxos livres (D'Arce, 2006).

A expansão do cultivo de soja no Brasil começou em meados dos anos de 1970, tendo em vista a ampliação da indústria de óleos, proporcionando crescimento econômico e o desenvolvimento urbano de municípios agrícolas. Nesse contexto, o Brasil impulsionou-se no

mercado exterior ao se tornar um dos principais países exportadores de soja, atualmente em segundo lugar, atrás apenas dos Estados Unidos (EMBRAPA, 2021). De acordo com o informativo de Projeções do Agronegócio do Governo Federal, estima-se que a produção de soja chegue a 156,5 milhões entre 2029 e 2030. Isso representa um acréscimo de aproximadamente 30% na produção, 21% no consumo e 23% na exportação quando comparado aos anos de 2019 e 2020 (MAPA, 2020).

Essa expansão da produção deve-se a forte demanda mundial pela soja, principalmente da China. A disponibilidade de terras aráveis, tecnologia tropical, política agrícola especial de crédito e agricultores empreendedores foram os fatores fundamentais para tal avanço (Contini et al., 2018). A Figura 6 ilustra a destinação da produção nacional de soja em grão em 2020 de 122,8 megatoneladas, sendo 75 Mt para exportação e 44 Mt para processamento interno. Desse processamento, 33,5 Mt transformam-se em farelo para ração animal, com exportação de 15,3 Mt e consumo interno de 16,9 Mt para abastecer a criação de frangos e suínos. Quanto ao óleo de soja produzido internamente, chama a atenção que 56,8% são destinados à produção de biodiesel, sendo o restante destinado ao consumo alimentar e uma pequena parte, menos de 4%, para exportação (ABIOVE, 2021).

Figura 6: Oferta e demanda de soja no Brasil em 2020, em megatoneladas (Mt).



Fonte: ABIOVE, 2021.

A oferta de soja tem respondido às demandas para processamento doméstico e exportações, no entanto, o setor enfrenta margens reduzidas. Além disso, a “guerra comercial” ocasionada pela elevação ou criação de tarifas ou outras barreiras comerciais pelos Estados Brasileiros vem sendo um desafio para a indústria, elevando o custo da soja relativamente ao farelo (ABIOVE, 2021).

Ao considerar o crescimento da demanda de biodiesel e a quantidade que será necessária de óleo de soja refinado virgem como matéria-prima, avaliado nas conjecturas atuais, avistam-se impactos significativos no mercado da soja. Sendo assim, haverá maior competição por este grão e o seu valor de mercado deve aumentar, consequentemente aumentando o custo com matéria prima para o processamento do biodiesel (Guiducci e Laviola, 2019). Desse modo, deve-se ampliar a busca por fontes alternativas que sejam ecologicamente corretas e tragam vantagens econômicas ao processo, garantindo um crescimento sustentável para este biocombustível nas próximas décadas.

2.3.3 Óleo de cozinha usado

A utilização de óleos vegetais para cozinhar alimentos é muito difundida no Brasil, no entanto, ainda há muito desconhecimento quanto ao seu descarte adequado, liberando-o nas redes de esgoto comum, diretamente no solo ou no lixo em recipientes fechados, prejudicando as redes de esgoto e descarte de lixo, e conseqüentemente, o meio ambiente (AESBE, 2021).

Segundo dados da Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), o consumo de óleos vegetais no Brasil se situa em torno de três bilhões de litros ao ano, e a estimativa é que, de cada quatro litros consumidos, um seja descartado de forma incorreta, o que representa mais de 700 milhões de litros ao ano lançados no meio ambiente sem o devido cuidado e controle (AESBE, 2021).

Em 2018 foi lançado uma nova plataforma para a iniciativa “Óleo Sustentável”, criado em conjunto pela ABIOVE e a SINDOLEO, com apoio de empresas privadas do setor, cujo objetivo é a coleta de óleo de cozinha usado para a sua correta reciclagem. O programa também aborda educação ambiental com vídeos e reportagens sobre os destinos do óleo usado, que tratam desde receitas para a fabricação de sabão caseiro até o uso do óleo para fabricação de biodiesel (“Óleo sustentável”, 2021).

Do custo total para obtenção do biodiesel, cerca de 70 a 80% deve-se à fonte de triglicerídeos, neste caso o óleo (Avhad e Marchetti, 2015; Tshizanga et al., 2017; Ur Rahman et al., 2021). As safras de vegetais oleaginosos, como soja, girassol, palma, amendoim, canola, etc. sofrem variações em função das condições climáticas e de área disponível para o plantio (Singh et al., 2020). Ainda, existe a competição entre exportação e consumo interno, como a utilização de óleos virgens de alta qualidade extraídos desses vegetais tanto na produção de biodiesel quanto no setor alimentício (ABIOVE, 2021; Singh et al., 2020). Devido à alta demanda e competição com outros setores, essa matéria prima torna-se um gargalo na produção do biodiesel (Talebian-Kiakalaieh et al., 2013).

Dessa forma, a busca por matérias primas para tornar o biodiesel mais economicamente competitivo frente aos combustíveis derivados do petróleo se faz necessária. Nesse contexto, óleo vegetais residuais, como os gerados em grande quantidade por residências e restaurantes, surgem como uma opção de baixo custo e grande disponibilidade, principalmente em centros urbanos (Tshizanga et al., 2017; Ur Rahman et al., 2021). Ademais, o seu uso para este fim diminuiria as quantidades significativas despejadas ilegalmente em corpos hídricos e no lixo sólido, diminuindo a poluição do meio ambiente gerada por este resíduo. O óleo residual contém muitas impurezas, como o maior teor de ácidos graxos livres, de umidade e partículas sólidas. Após a filtração e processos de purificação, esses óleos podem ser usados no processamento de biodiesel, tendo ainda uma redução de custos com matéria prima variando de 50 a 90% dependendo dos métodos de produção (Talebian-Kiakalaieh et al., 2013; Ur Rahman et al., 2021).

2.4 Catalisadores

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação dividem-se em três categorias: catalisadores básicos, ácidos e enzimas. Os catalisadores enzimáticos não são normalmente utilizados em produção de larga escala em função do alto custo das enzimas, da ocorrência de desativação e da necessidade de longos tempos de reação (Jayakumar et al., 2021).

A reação catalítica também pode ser classificada como homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea os reagentes e o catalisador estão na mesma fase, neste caso, a fase líquida, formando uma mistura homogênea. Já na catálise heterogênea os catalisadores são sólidos, enquanto os reagentes estão em fase líquida, formando um sistema polifásico.

2.4.1 Catalisadores Homogêneos

Os catalisadores mais utilizados na indústria de produção de biodiesel atualmente são o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio, catalisadores alcalinos de base homogênea (Boey et al., 2011; Zabeti et al., 2009). Os catalisadores ácidos não são comumente utilizados, visto que apresentam atividade catalítica cerca de 4000 vezes mais lenta do que a de um catalisador básico, além da necessidade de etapas adicionais para neutralização e remoção do catalisador (Jayakumar et al., 2021; Tariq et al., 2012). Com a utilização de catalisadores básicos a transesterificação pode ocorrer em condições de operação relativamente modestas e em tempos de reação mais curtos (Boey et al., 2011; Zabeti et al., 2009).

Apesar das vantagens mencionadas, uma grande desvantagem apresentada por esse tipo de catalisador homogêneo é a impossibilidade da sua reutilização ou regeneração, visto que são consumidos ao longo da reação. Além disso, o conteúdo de água e ácidos graxos livres no óleo precisa ser muito baixo para evitar a reação paralela de saponificação, que também consome o catalisador e, conseqüentemente, diminui o rendimento em biodiesel e gera mais resíduos. Ademais, a separação do catalisador dos produtos é difícil, necessita de mais equipamentos e consome uma grande quantidade de água, gerando mais resíduos. Dessa forma, o processo catalítico homogêneo não configura como ecologicamente correto e ainda tem grande impacto nos custos de produção (Borges e Díaz, 2012; Tariq et al., 2012; Zabeti et al., 2009).

2.4.2 Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos possuem diversas vantagens frente aos catalisadores homogêneos, visto que várias etapas de lavagem podem ser eliminadas, o processo de separação é facilitado, o catalisador pode ser reutilizado ainda apresentando alta atividade catalítica, conseqüentemente tem-se um processo com menor toxicidade, ecologicamente correto e que ainda pode acarretar em redução dos custos de produção (Lee et al., 2009).

A utilização de catalisadores ácidos é desvantajosa pela necessidade de altas temperaturas, alta razão molar de álcool/óleo e maior tempo de reação (Jayakumar et al., 2021). Em contrapartida, apesar da possível formação de sabão na presença de alto teor de ácidos graxos livres (acima de 3% em peso) (Hamze et al., 2015), catalisadores básicos possuem maior competitividade em função de sua alta atividade catalítica mesmo em condições operacionais de temperatura, tempo de reação e razão metanol/óleo moderadas.

Em relação ao custo do biodiesel, logo após o custo da matéria prima, o componente que tem mais influência é o valor do catalisador (Ur Rahman et al., 2021). Sendo assim, a busca

por catalisadores de baixo custo é muito importante para tornar o preço do biodiesel mais competitivo no mercado. Dessa forma, o uso de resíduos como matéria-prima para a elaboração de catalisadores vem sendo muito estudado, principalmente resíduos como casca de ovo de galinha, concha de molusco, casca de caranguejo, ossos de origem animal, dentre outros (Boey et al., 2011; Graziottin et al., 2020; Mahmood Khan et al., 2020; Soares Dias et al., 2020; Tan et al., 2015; Ur Rahman et al., 2021; Wei et al., 2009). Esses materiais são ricos em carbonato de cálcio, que calcinado em altas temperaturas, resulta em óxido de cálcio (CaO), um anidrido básico que vem apresentando alta atividade catalítica.

A Tabela 2 mostra trabalhos encontrados na literatura que utilizaram catalisadores básicos heterogêneos na reação de transesterificação para a produção de biodiesel com óleos de grau alimentício. Também são apresentadas informações importantes sobre os reagentes, catalisadores, condições de reação e rendimentos obtidos.

Tabela 2: Diferentes catalisadores utilizados na reação de transesterificação com óleos vegetais de grau alimentício.

Catalisador	Calci nação	Óleo	Tempo de reação (h)	Tempe ratura (°C)	Razão Meta nol/ Óleo	Quanti dade de catalisador (wt%)	Rendi mento (%)	Referên cia
CaO-MgO _a partir da dolomita	900°C t=4h	Canola	6	65	12:1	5	90,0	(Murguía-Ortiz et al., 2021)
CaO-MgO _a partir da dolomita	800°C	Amen doim	2	64	12:1	4	95,02	(Niu et al., 2014)
SrO/MgO	575°C t=5h	Soja	3	67	9:1	5	96,6	(Dias et al., 2012)
CaO _a partir da calcita comercial	800°C t=2h	Soja	2	65	9:1	4	99,5	(Boschetti Susin, 2018)
CaO _a partir da casca de ovo	800°C t=2h	Soja	2	65	9:1	3	93,3	(Graziottin et al., 2020)
CaO _a partir da casca de ovo	800°C t=3h	Soja	2,5	65	12:1	5	97,2	(Catarino et al., 2017)
CaO _a partir da casca de ovo	900°C t=2h	Giras sol	3	60	9:1	3	97,75	(Correia et al., 2014)

Fonte: elaborado pela autora.

Murguía-Ortiz et al., 2021 utilizaram dolomita como catalisador, um mineral composto majoritariamente por carbonatos de cálcio e magnésio. Pode-se observar que apesar do alto tempo reacional, o rendimento ficou em torno de 90%. Já Niu et al., 2014 utilizaram menor tempo de reação e quantidade de catalisador, apresentando maior rendimento em

biodiesel, ainda assim, a quantidade de álcool utilizada é grande, cerca do dobro utilizado industrialmente.

No trabalho de Dias et al., 2012 óxido de magnésio comercial de grau analítico foi impregnado com nitrato de estrôncio para ser utilizado como catalisador na reação de transesterificação. Sem embargo, apesar de apresentar alto rendimento com menor razão metanol/óleo, a utilização de materiais de alta pureza na preparação do catalisador aumenta o seu custo, não sendo economicamente interessante.

Apesar da aplicabilidade de materiais a base de magnésio, como mostrado acima, estes possuem sítios de força básica intermediária e menor solubilidade no metanol, influenciando em sua atividade catalítica (Ngamcharussrivichai et al., 2010). Dentre os demais óxidos de metais alcalino-terrosos, o CaO é muito utilizado na produção de biodiesel, visto que sua força básica é alta e ele causa menos impactos ambientais devido à sua baixa solubilidade em metanol. Este óxido também pode ser preparado a partir da calcinação de carbonato de cálcio obtido de fontes de baixo custo, como o calcário e resíduos como ossos dos mais diversos animais e cascas de ovos, caranguejos, etc. (Zabeti et al., 2009).

Comparando o uso de casca de ovo de galinha calcinada nos estudos de Graziottin et al., 2020 e Catarino et al., 2017, ambos realizaram tratamento térmico do catalisador semelhante, mas Catarino et al., 2017 utilizou uma quantidade maior de catalisador, de álcool e também um tempo reacional maior, justificando o seu rendimento 4% maior. Ainda assim, o rendimento obtido por Graziottin et al., 2020 é considerável e decorre em condições mais moderadas.

Graziottin et al., 2020 também realizaram testes com outros tipos de óleos, como óleo de milho, canola e girassol e diferentes tipos de casca de ovo, verificando que a composição de ácidos graxos de cada óleo e a natureza básica de cada tipo de casca de ovo impactam no rendimento de biodiesel. Desse modo, apesar de ser utilizadas condições de reação muito semelhantes, as questões mencionadas anteriormente podem explicar o maior rendimento encontrado por Correia et al., 2014.

A calcita utilizada por Boschetti Susin, 2018 desponta como um material muito interessante, visto o alto rendimento que pode ser obtido em condições de operação enxutas. Apesar de comercial, trata-se de um material de menor custo, visto que não é de grau analítico.

Boschetti Susin, 2018 e Correia et al., 2014 realizaram diversos experimentos para determinar a influência das variáveis razão molar metanol/óleo, quantidade de catalisador e tempo de reação para determinar condições ótimas de operação para a produção de biodiesel. No entanto, o óleo utilizado, a fonte de catalisador e as condições de calcinação utilizadas foram diferentes, resultando em pequenas variações entre as condições de melhor atividade catalítica encontradas.

Boey et al., 2011 relataram a transesterificação de óleo de palma usado contendo cerca de 6,6 a 6,8% de ácidos graxos livres utilizando catalisadores homogêneos convencionais e CaO. Com o catalisador de óxido de cálcio foi obtido rendimento em torno de 90% de biodiesel, enquanto na reação com NaOH e KOH o rendimento caiu para 46% e 61%, respectivamente. Isso ocorreu em função da alta sensibilidade destes catalisadores para a reação de saponificação na presença de ácidos graxos livres. Dessa forma, a diminuição da geração de resíduos como o sabão, a menor dificuldade de separação dos produtos, a possibilidade de reutilização do catalisador e o maior rendimento tornam o CaO um catalisador com grande atratividade para utilização em conjunto a óleos com teor considerável de ácidos graxos livres (Rezaei et al., 2013; Tshizanga et al., 2017).

Na Tabela 3 são apresentados catalisadores obtidos a partir de resíduos calcinados ricos em CaO, como cascas e ossos, e usados na reação de transesterificação com óleo de cozinha usado (waste cooking oil, em inglês), bem como as condições de operação, calcinação e os rendimentos em biodiesel encontrados.

Tabela 3: Catalisadores calcinados ricos em CaO utilizados na reação de transesterificação com óleo de cozinha usado (WCO).

Catalisador	Calcinação	Ácidos graxos livres (mg KOH/g)	Quantidade de água (wt%)	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Razão Meta nol / Óleo	Quantidade de catalisador (wt%)	Rendimento (%)	Referência
Casca de vieira (molusco)	1000°C t=2h	1,23	0,62	2	65	6:1	5	86	(Sirisombonchai et al., 2015)
Ossos de aves truz	900°C t=4h	1,39	0,12	4	60	15:1	5	90,6	(Mahmod Khan et al., 2020)
Ossos de galinha	900°C t=4h	1,86	0,1	4	65	15:1	5	89,3	(Farooq e Ramli, 2015)
Mix de cascas	800°C t=3h	2,18	-	2,5	65	12:1	5	62,5	(Catarino et al., 2017)
Casca de ovo	1000°C t=4h	1,25	-	2	65	12:1	1,5	94	(Tan et al., 2015)

Fonte: elaborado pela autora.

Conforme observado na Tabela 3, com o aumento da concentração de ácidos graxos livres no óleo de cozinha usado, menor foi o rendimento em biodiesel. Isso decorre de uma contribuição homogênea pela formação de gliceróxido de cálcio que, em contato com os ácidos graxos livres do WCO, leva à formação de sabão (Catarino et al., 2017; Ongaratto, 2016).

Destacando-se dos demais nesse quesito, está o trabalho de Tan et al., 2015, que apresentou rendimento superior a 90%. Esse rendimento deve-se ao fato de o processo catalítico ter ocorrido em duas etapas, primeiro a esterificação ácida e, na sequência, a transesterificação alcalina. Essa primeira etapa tem a finalidade de remover o alto teor de ácidos graxos livres para melhorar o rendimento do biodiesel, sendo utilizado H₂SO₄. No entanto, apesar do maior rendimento, esse método possui desafios quanto à remoção do catalisador, principalmente o utilizado na primeira etapa, visto que é homogêneo. Para resolver este problema, pode-se utilizar uma quantidade maior de catalisador básico na segunda etapa, visando neutralizar o ácido residual da solução. Logo, além da necessidade de dois catalisadores e da quantidade maior de catalisador básico, o uso de ácidos fortes promove a corrosão das peças metálicas do equipamento e gera resíduos em sua neutralização (Borges e Díaz, 2012). Todos esses fatores influenciam no aumento do custo

de produção do biodiesel, o que torna essa opção economicamente e ambientalmente não atrativa.

Uma outra opção para melhorar a atividade catalítica ainda utilizando óleo usado e catalisadores básicos de baixo custo, sem a necessidade de neutralização prévia dos ácidos graxos livres ou remoção de água, é a blendagem do óleo. Catarino et al., 2017 realizou ensaios de transesterificação, nas mesmas condições indicadas na Tabela 3, com blendagem de WCO com óleo de soja refinado virgem. Na blendagem de 3:1 WCO/óleo virgem o rendimento de biodiesel aumentou para 82%. Tornando apenas 33% da alimentação óleo refinado virgem, o aumento no rendimento correspondeu a 17,5%. Soares Dias et al., 2013 fizeram testes de WCO blindado 1:1 com óleo de colza semi-refinado, nas condições de operação de razão molar metanol/óleo de 12:1, 5% em massa de catalisador, temperatura e tempo reacional de 60°C e 4 horas, respectivamente. Estes obtiveram rendimento em torno de 90%, apresentando um bom desempenho mesmo após o segundo reuso. Dessa forma, a blendagem com óleo refinado virgem permite a utilização de catalisadores básicos que possuem melhor atividade catalítica na reação de transesterificação, ainda contribuindo para o meio ambiente e diminuindo os custos com matéria prima com a utilização de óleo de cozinha usado.

2.5 Glicerol

A partir da reação de transesterificação de óleo vegetais com metanol é obtido o biodiesel, como produto de interesse, e também o glicerol, como principal subproduto. Inicialmente o glicerol foi visto como um resíduo da cadeia produtiva do biodiesel, pois apresenta diversas impurezas como água, catalisador alcalino, álcool que não reagiu e ácidos graxos. Quando descartado, o glicerol torna-se um poluente e acarreta custos ao setor industrial e prejuízos ao meio ambiente (Knothe et al., 2006; Monteiro et al., 2018; Zakaria et al., 2010).

Contudo, esse cenário vem mudando e vários estudos mostram que o glicerol pode ser utilizado como matéria-prima para a fabricação de diversos intermediários sintéticos e outros produtos de maior valor agregado. Monteiro et al., 2018 analisaram patentes relacionadas ao uso do glicerol entre 1993 e 2015, mostrando a quantidade e diversidade de trabalhos relacionados à busca de alternativas para agregar valor ao glicerol. Grande parte destas patentes tratam sobre uso do glicerol na fabricação de produtos químicos, de compostos poliméricos e de outros biocombustíveis e biogás (Monteiro et al., 2018).

Na reação de transesterificação o biodiesel e o glicerol são produzidos na proporção volumétrica de 10:1, assim para cada 1000 litros de biodiesel são produzidos 100 litros de glicerol bruto (Knothe et al., 2006). Conseqüentemente, com o aumento esperado da produção de biodiesel, também aumentará substancialmente a quantidade excedente de glicerol bruto.

Em 2012 o glicerol representou cerca de 26% do volume vendido no segmento de produtos químicos derivados de óleos e gorduras de origem animal e vegetal (Monteiro et al., 2018). Sendo uma matéria-prima versátil, pode ser utilizada como umectante em doces, carnes e queijos, como solvente, adoçante e conservante em bebidas e alimentos, além de aplicações nas áreas de cosmetologia, farmacologia, indústria de tabaco, entre muitas outras (Lima, 2019; Monteiro et al., 2018).

Como observado, essa grande diversidade de aplicações do glicerol na indústria em conjunto com o aumento da fabricação de biodiesel, vem estimulando cada vez mais o mercado mundial de glicerol e a busca por novas aplicações nessa área.

3 Materiais e Métodos

A seguir serão apresentados os materiais como reagentes e catalisadores utilizados neste trabalho, bem como a forma de preparação dos mesmos. Será descrito também a metodologia experimental dos ensaios e os métodos de caracterização dos catalisadores.

3.1 Materiais

Nos tópicos a seguir estão relacionados todos os materiais utilizados como reagentes e catalisadores nos ensaios experimentais.

3.1.1 Reagentes

Foram utilizados o álcool metílico P.A. da marca Merck, densidade de 0,791 g/mL e massa molar de 32,04 g/mol e o óleo de soja da marca Concórdia, densidade de 0,893 g/mL e massa molar de 870 g/mol adquirido no mercado local, tanto para utilização ainda virgem quanto após uso doméstico.

3.1.2 Catalisadores

Na Tabela 4 estão listados os quatro diferentes catalisadores utilizados neste estudo, sendo três desses materiais comerciais geralmente utilizados na construção civil e de diferentes marcas disponíveis no mercado nacional. O quarto é um resíduo alimentício muito comum.

Tabela 4: Informações sobre os catalisadores utilizados.

Catalisador	Marca	Composição	Preço (\$/kg)
Calcita (C325)	Itaplana Minérios	CaCO ₃ e MgCO ₃	0,20
Gesso	Hidracal	CaSO ₄ .½ H ₂ O	1,08
Cal virgem	Distribuidora Nacional	CaO	0,60
Casca de ovo branco comercial	-	CaCO ₃	-

Fonte: elaborado pela autora.

3.2 Preparação das amostras

Nos itens seguintes serão detalhados os procedimentos pelos quais as amostras de reagentes e catalisadores passaram antes de serem utilizados nos experimentos.

3.2.1 Reagentes

O álcool metílico e o óleo de soja comercial não passaram por nenhuma etapa de pré-tratamento antes dos ensaios, apenas o óleo de soja após uso doméstico.

Primeiramente o óleo de cozinha usado foi deixado em repouso por 24h. Após esse período, foi filtrado para a retirada de restos de comida e outras impurezas presentes e, na sequência, aquecido até 110 °C para remoção da umidade (Bargole et al., 2017; Degfie et al., 2019).

Figura 7: Amostras comparativas de óleo de soja virgem e o óleo de soja após uso doméstico. Na imagem da direita o óleo usado foi deixado em repouso por 24h.



Fonte: fornecido pela autora.

3.2.2 Catalisadores

O gesso e a cal virgem (Cal V) foram utilizados diretamente, sem nenhuma preparação prévia.

O método de preparação dos resíduos de cascas de ovos seguiu o procedimento utilizado por Graziottin et al., 2020. As cascas foram lavadas em água corrente para remover restos orgânicos e outras impurezas presentes, a fina membrana interna das cascas foi cuidadosamente removida, e então secas em estufa a 80 °C, em seguida moídas e peneiradas até tamanhos menores que 42 mesh.

Os catalisadores C325 e casca de ovo foram submetidos a tratamento térmico realizado em mufla com taxa de aquecimento de 10 °C/min até à temperatura de 800 °C, na qual o processo permaneceu por 2h. Na sequência as amostras foram resfriadas à 100 °C e imediatamente utilizadas na reação.

3.3 Metodologia

Os ensaios experimentais de transesterificação foram realizados em bancada com o auxílio de um balão de vidro com fundo redondo de 50mL com duas entradas, no qual foi acoplado um condensador de bolas para refluxo e um termômetro de mercúrio para medição da temperatura de reação. O balão foi imerso em um béquer com água para aquecimento em banho maria, e mantido sob agitação magnética com auxílio de agitador magnético modelo 752A da marca Fisatom.

Após a montagem do sistema, a primeira parte do processo é a pré-ativação do catalisador, em que são adicionados ao balão o metanol e o catalisador e mantida a agitação magnética por 30 minutos e em temperatura ambiente. Na sequência é adicionado à mistura o óleo de soja. Nesse momento é iniciado o aquecimento do sistema até 65 °C. Ao atingir essa temperatura, é acionado um cronômetro para contabilizar as duas horas de

reação. Após finalizado esse tempo, a agitação e o aquecimento são desligados. Todos os ensaios foram conduzidos em modo batelada e em duplicata.

Figura 8: Conjunto experimental utilizado nos ensaios.



Fonte: fornecido pela autora.

Os parâmetros utilizados em cada ensaio foram mantidos constantes com razão metanol/óleo de 9:1, temperatura de 65 °C, tempo de reação de 2 horas e 3wt% de massa de catalisador, conforme condição ótima de operação para a produção de biodiesel definida por Boschetti Susin, 2018.

Após finalizada a reação a mistura é filtrada a vácuo utilizando filtro de Buchner e papel filtro de 8 μm para separação do catalisador. O líquido resultante foi deixado em repouso em funil de decantação durante 24h para a separação das fases.

Figura 9: Mistura líquida de reagentes e produtos logo após filtração em funil de decantação.



Fonte: fornecido pela autora.

O líquido filtrado se divide em duas fases principais, sendo a fase superior formada majoritariamente por biodiesel, que é menos denso, enquanto a fase inferior é mais densa, sendo composta por glicerina e óleo de soja e metanol que não reagiram. A parte inferior foi descartada e a fase superior armazenada em vidraria para posterior análise.

3.4 Caracterização dos catalisadores

A identificação de espécies químicas, a morfologia e outras informações importantes dos catalisadores foram obtidos a partir da caracterização das amostras por análise termogravimétrica, difração de raios-X e dessorção à temperatura programada (TPD-CO₂).

3.4.1 TGA

Análise térmica abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (Pereira, 2013; Silva, 2011).

A análise termogravimétrica (TGA) avalia as mudanças de massa em função da temperatura, devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição. A curva termogravimétrica derivada (DTG) expressa a derivada primeira da variação de massa (m) em relação ao tempo (dm/dt), sendo registrada em função da temperatura ou tempo. Na curva DTG são obtidos picos cujas áreas são proporcionais a variação de massa da amostra, apresentando informações mais facilmente visualizadas do que em uma curva TG (Pereira, 2013; Silva, 2011).

Para obtenção das curvas termogravimétricas foram utilizados 10 mg de amostra em uma termobalança TA Instruments, modelo SDT Q600 sob fluxo de ar sintético de 100 mL/min e rampa de aquecimento de 10 °C/min.

3.4.2 DRX

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de identificação e caracterização da estrutura de materiais cristalinos que permite investigar características físicas de um material por meio da incidência de raios-X sobre a superfície da amostra em estudo, seguida da medição e análise da radiação dissidente, que é difratada pela estrutura cristalina do material. Sendo assim um método analítico capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos presentes em uma amostra sólida (Silva et al., 2008).

Cada substância cristalina possui um padrão único de difração de raios-X, desse modo, caso seja encontrado um padrão coincidente entre uma amostra desconhecida e uma amostra conhecida, é confirmada a identificação (SKOOG et al., 2009).

O grau de cristalinidade de um material pode ser inferido pela diferença de intensidade entre a amostra e o padrão, visto que uma fase cristalina apresenta um pico de difração nítido e forte, enquanto fases amorfas não irão produzir picos de difração (Silva et al., 2008).

A análise de difração de raios-X (DRX) foi aplicada para verificar a estrutura e as fases cristalinas dos materiais utilizados como catalisadores, sendo utilizado como banco de dados de padrões o American Mineralogist Crystal Structure Database (AMCSD). Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios-X Bruker, modelo D2-Phaser, com radiação Cu- α , no intervalo de ângulo de incidência de 10 a 70° com passo de 0,02° por segundo.

3.4.3 TPD-CO₂

Para a quantificação, identificação de sítios ativos básicos na superfície de catalisadores e a força de interação entre moléculas adsorvidas e o catalisador, é utilizada a técnica TPD-CO₂ (Silva et al., 2008). A primeira etapa da análise consiste na remoção de compostos indesejáveis previamente adsorvidos no catalisador (Barreto, 2011). A segunda parte é conhecida como adsorção, onde a amostra é submetida ao fluxo de adsorvato, o CO₂. Em seguida, o gás não adsorvido é retirado da amostra através da passagem de um gás inerte. A termodesorção é a última fase do método. Nesta, o processo de aquecimento é iniciado e o termograma registrado (Balzer, 2014).

Dessa forma é possível encontrar a temperatura na qual ocorre a liberação de partículas adsorvidas por uma substância para o meio e quantificar a superfície básica da amostra sólida (Barreto, 2011). Essa técnica permite a diferenciação dos sítios do catalisador somente em relação à força básica, não podendo diferenciar entre tipos (Lewis ou Brønsted) (Moreno e Rajagopal, 2009).

As análises de TPD-CO₂ foram realizadas em um sistema de análise multiuso SAMP3 para verificar a basicidade dos materiais. O pré-tratamento das amostras foi realizado a 100 °C sob fluxo de hélio durante 30 minutos. A adsorção também foi realizada a 100 °C com fluxo de 30 mL/min de CO₂ durante 60 minutos, para saturação da amostra. Então foi realizada a purga para retirada de espécies fracamente adsorvidas com fluxo de hélio durante 30 minutos. Para análise da curva de dessorção foi elevada a temperatura com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de hélio e registrado com auxílio de detector de condutividade térmica (TCD).

3.5 Cálculo de rendimento em biodiesel a partir da análise de espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

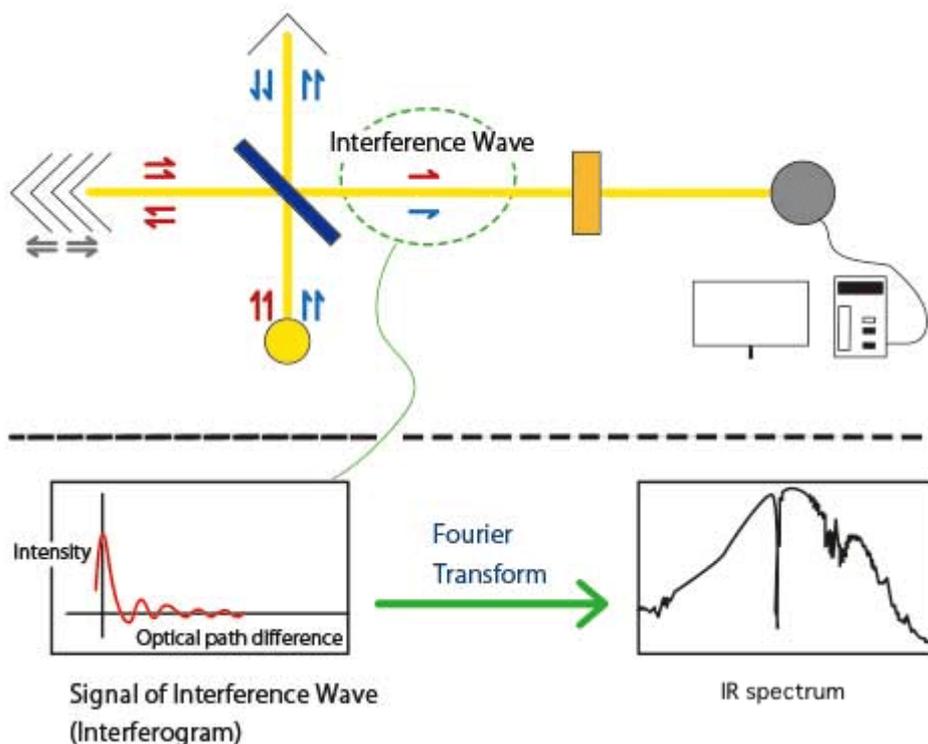
A espectrometria de infravermelho baseia-se nas mudanças de estados energéticos vibracionais causados pela interação fóton-matéria na região do infravermelho (100 a 10000 cm⁻¹). Podem-se obter informações sobre estas vibrações, que são intrínsecas de cada átomo e molécula, a partir da absorção de radiação infravermelha. Desse modo é possível identificar grupos funcionais em amostras orgânicas ou inorgânicas, através dos valores característicos de absorção de cada elemento (Gonçalves, 2012).

Além da identificação dos elementos presentes na amostra, pode-se também quantificá-los, visto que a intensidade das bandas de absorção é diretamente proporcional à concentração da espécie. O valor da concentração é determinado através de curvas de calibração (intensidade versus concentração) de amostras com concentrações conhecidas (Gonçalves, 2012).

A utilização da transformada de Fourier garante a otimização das funções da análise de espectrometria de infravermelho, permitindo maior sensibilidade e velocidade de análise (Gonçalves, 2012).

Os modelos de espectrômetros para análise de FTIR operam normalmente em faixas de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ com padrão de varredura rápida e autoalinhamento. O equipamento é composto por uma fonte, um interferômetro, um compartimento de amostra, um detector e um computador (Aliske, 2010).

Figura 10: Esquema do funcionamento de um equipamento de FTIR.



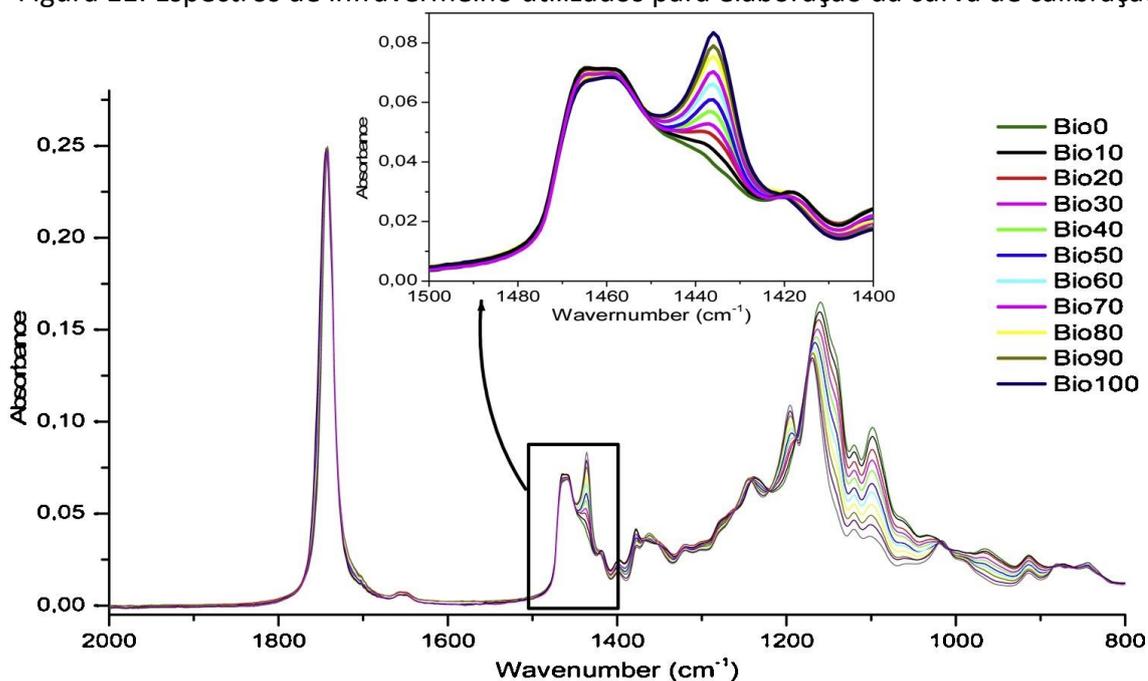
Fonte: “Principles of infrared spectroscopy and Advantages of FTIR spectroscopy | JASCO Global”, 2021.

Para verificar o rendimento de cada ensaio, as amostras de biodiesel coletadas após a decantação são analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A partir dessa análise é possível determinar o teor de éster metílico.

Observa-se no espectro de infravermelho do biodiesel bandas de absorção resultantes das vibrações de deformação axial da ligação C=O na faixa de 1735 a 1750 cm^{-1} , sendo características de ésteres alifáticos saturados; ocorrem também bandas intermediárias referente à deformação angular das ligações C-H na região de 1300 a 1500 cm^{-1} , enquanto as bandas de 1000 a 1300 cm^{-1} são oriundas das vibrações de deformação axial da ligação C-O (Aliske, 2010).

Rosset e Perez-Lopez, 2019 realizaram ensaios de transesterificação para produção de biodiesel a partir do óleo de soja. Para determinar a conversão em biodiesel dos ensaios foi desenvolvida uma curva de calibração utilizando espectros de infravermelho na região de 1420 a 1480 cm^{-1} . A Figura 11 apresenta os espectros de infravermelho utilizados na elaboração da curva de calibração a partir de misturas de biodiesel e óleo de soja, na qual varia-se o percentual volumétrico de biodiesel de 0% (Bio0) até 100% (Bio100).

Figura 11: Espectros de infravermelho utilizados para elaboração da curva de calibração.



Fonte: Rosset e Perez-Lopez, 2019.

Como observado por Rosset e Perez-Lopez, 2019 o óleo de soja apresenta apenas um pico em 1461 cm⁻¹, enquanto o biodiesel apresenta duas bandas principais nos comprimentos de onda de 1432 e 1461 cm⁻¹. Desse modo, a partir dos espectros da Figura 11, foi elaborada uma curva de calibração representada pela Equação 1 relacionando a área da banda de 1427 a 1445 cm⁻¹ com a concentração de biodiesel. O coeficiente de determinação obtido (R^2) foi de 0,9972 (Rosset e Perez-Lopez, 2019).

$$y = 218,85 x - 157,43 \quad (3)$$

4 Resultados

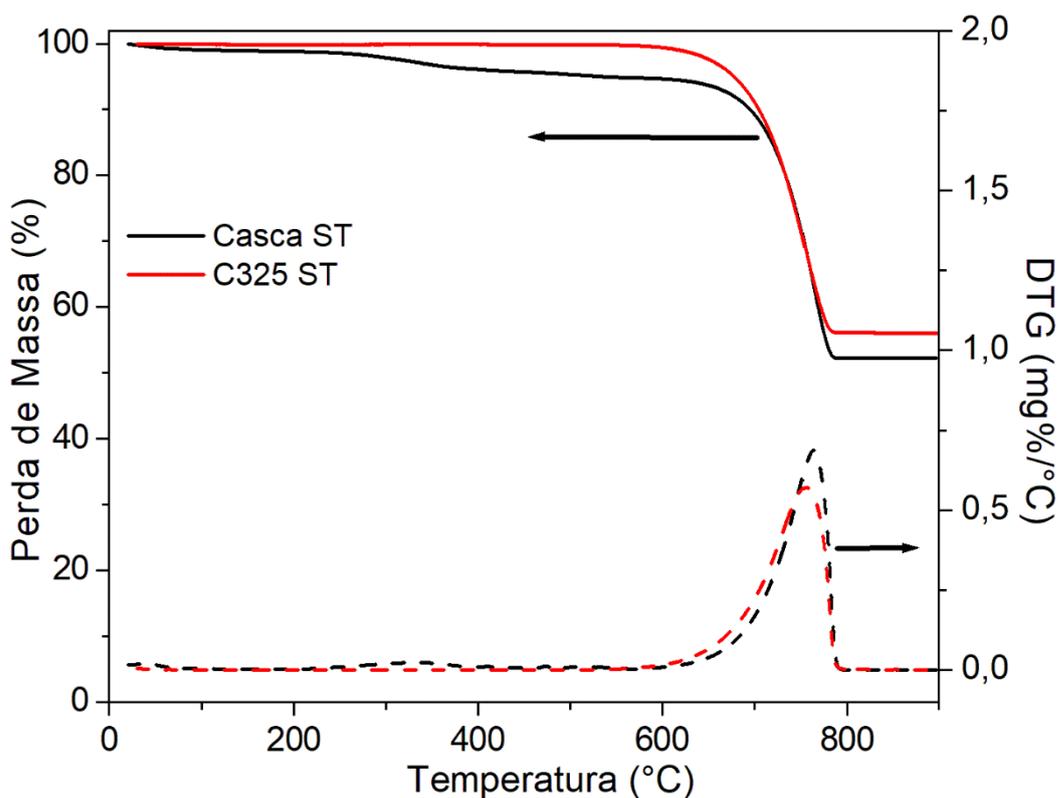
4.1 Caracterização dos catalisadores

Os materiais apresentados nos tópicos a seguir serão nomeados da seguinte forma: cal virgem comercial como Cal V, gesso comercial como Gesso, calcita comercial sem tratamento térmico prévio como C325 ST e calcita comercial após tratamento térmico prévio como C325, casca de ovo de galinha após a preparação e sem o tratamento térmico prévio como Casca ST e casca de ovo de galinha após preparação e após tratamento térmico prévio como Casca.

4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 12 são apresentadas as curvas termogravimétricas derivadas das amostras de casca de ovo e calcita C325 sem tratamento térmico.

Figura 12: Curvas termogravimétricas para as amostras sem tratamento térmico de casca de ovo e calcita, Casca ST e C325 ST, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

A diminuição inicial da massa entre as temperaturas de 25 a 380 °C apresentada na amostra de casca de ovo foi devido à remoção de água ou umidade retida na mesma (Ur Rahman et al., 2021). A pequena perda de massa na faixa de 380 a 600 °C ocorreu principalmente pela remoção de minerais, compostos orgânicos ou voláteis presentes na casca do ovo cru (Mahmood Khan et al., 2020; Ur Rahman et al., 2021). Já a perda significativa de massa observada na faixa de 600 a 790 °C mostra variação máxima em ambas amostras, inferindo que em 800 °C a decomposição de CaCO_3 em CaO foi completa com a liberação de CO_2 , conforme a Equação 2 (Ur Rahman et al., 2021). As curvas demonstram

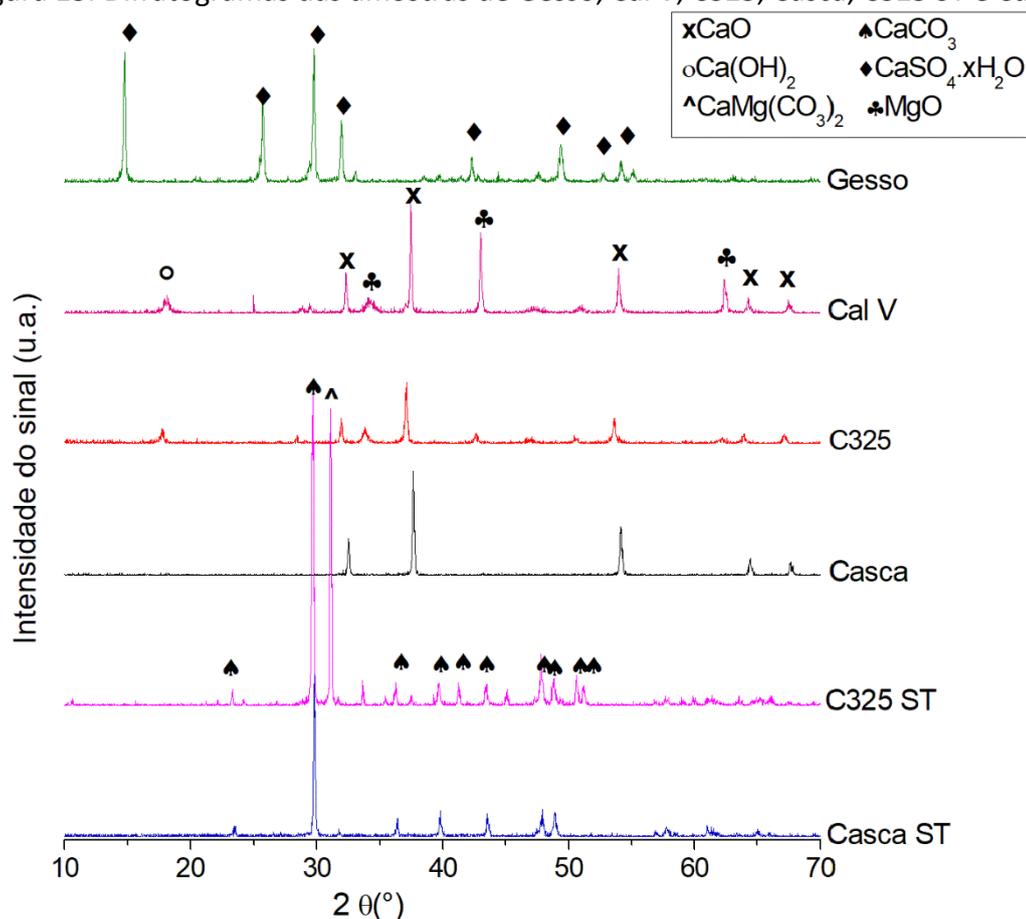
ainda que não houve variação de massa acima de 800 °C, portanto, a calcinação da casca de ovo e da C325 para futuros testes foi fixada nesta temperatura.



4.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 13 são apresentados os difratogramas das diferentes amostras, incluindo as amostras de casca de ovo e calcita sem tratamento térmico, com a identificação dos picos característicos que representam as diferentes fases presentes.

Figura 13: Difratogramas das amostras de Gesso, Cal V, C325, Casca, C325 ST e Casca ST.



Fonte: elaborado pela autora.

Os difratogramas das amostras de casca de ovo e C325 sem tratamento térmico exibiram reflexões correspondentes ao CaCO₃, sendo que na amostra C325 identificou-se também a presença de CaMg(CO₃)₂. As amostras calcinadas de casca de ovo e C325 apresentaram reflexões em 32,2°, 37,3°, 53,9°, 64,2° e 67,4° que são atribuídos à fase de CaO, enquanto que os picos em 36,8°, 42,7° e 62,0° que são atribuídos à fase de MgO foram identificados nas amostras C325 e Cal V, demonstrando que as condições de calcinação adotadas foram adequadas. Esses resultados estão de acordo com outros trabalhos da literatura como Wei et al., 2009, Barros et al., 2017 e Graziottin et al., 2020.

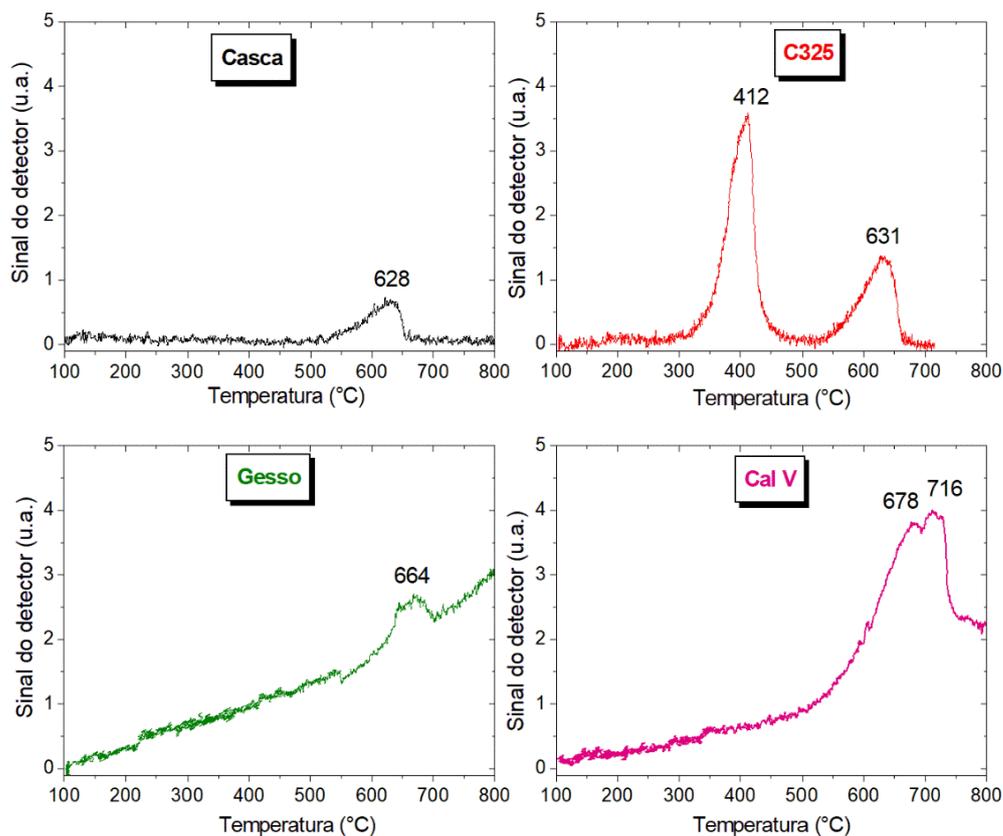
A amostra de Cal V apresentou reflexões correspondentes ao CaO e MgO, o que demonstra que esta amostra comercial apresenta outros compostos além de CaO, não

sendo necessário tratamento térmico. Já a amostra de gesso apresentou picos correspondentes ao sulfato de cálcio hidratado. Segundo Yan et al., 2015 a decomposição do CaSO_4 em CaO ocorre em temperaturas muito elevadas, a partir de $1300\text{ }^\circ\text{C}$, razão pela qual esse material não foi submetido ao tratamento térmico.

4.1.3 Dessorção à temperatura programada (TPD)

Na Figura 14 são apresentadas as curvas de dessorção em função da temperatura das diferentes amostras, com a identificação das temperaturas em que ocorrem os picos de dessorção de CO_2 dos sítios básicos de cada material.

Figura 14: Perfis de TPD- CO_2 das amostras de Casca, C325, Cal V e Gesso.



Fonte: elaborado pela autora.

A amostra C325 apresentou um pico intenso em $412\text{ }^\circ\text{C}$ que indica a presença sítios com características básicas médias nesse material (Lee et al., 2014; Rosset e Perez-Lopez, 2019). O pico localizado entre 500 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ indica a presença de sítios básicos fortes na superfície do CaO (Lee et al., 2014). Pode-se observar que a amostra de Cal V apresenta um pico largo que indica a sobreposição de dois picos de dessorção de CO_2 em temperaturas mais elevadas, indicando que os sítios básicos desse material possuem maior força básica do que as demais amostras. As amostras de gesso e cal virgem apresentaram um sinal do detector crescente, possivelmente pela decomposição de componentes voláteis presentes nessas amostras, pois elas não passaram por nenhum processo de secagem ou outro tratamento térmico em altas temperaturas antes da análise. A presença do cálcio na forma de sulfato na amostra de gesso diminui a força básica de seus sítios. Em relação à força básica, os materiais podem ser classificados na seguinte ordem decrescente de sítios básicos: $\text{Cal V} > \text{C325} > \text{Casca} > \text{Gesso}$.

4.2 Ensaio catalítico de transesterificação do óleo de soja

Foram realizados experimentos a fim de determinar a atividade catalítica para a obtenção de biodiesel. Na Tabela 5 são apresentados os catalisadores utilizados na transesterificação de óleo de soja com metanol e as informações de massa de óleo e volume de metanol utilizados, bem como as respectivas condições de tempo de reação, temperatura, razão metanol/óleo e percentual de massa de catalisador utilizado em relação à massa de óleo em cada ensaio.

Tabela 5: Parâmetros utilizados para cada ensaio experimental de transesterificação.

Catalisador	Massa de óleo (g)	Volume de Metanol (mL)	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)	Razão Metanol/Óleo	Quantidade de catalisador (wt%)
Calcita C325	15,044	5,6	2	65	9:1	3
Calcita C325	15,040	5,6	2	65	9:1	3
Cal V	15,042	5,6	2	65	9:1	3
Cal V	15,037	5,6	2	65	9:1	3
Gesso	15,034	5,6	2	65	9:1	3
Gesso	15,043	5,6	2	65	9:1	3
Casca	15,035	5,6	2	65	9:1	3
Casca	15,033	5,6	2	65	9:1	3

Fonte: elaborado pela autora.

Apesar de terem sido realizados todos os ensaios com óleo de soja virgem, em função das restrições impostas pela pandemia de Covid-19, não foi possível realizar a análise de FTIR das amostras de biodiesel obtidas nos ensaios apresentados na Tabela 5 a fim de determinar o rendimento desse biocombustível.

No entanto, para poder discutir os resultados serão considerados trabalhos realizados com materiais similares. Boschetti Susin, 2018 utilizou a Calcita C325 na reação de transesterificação com óleo de soja refinado virgem variando as condições de operação como tempo de reação, razão metanol/óleo e massa de catalisador. Nas condições de operação iguais às utilizadas neste trabalho foi obtido rendimento em 76,9% de biodiesel, porém, com o aumento em 1% na massa de catalisador foi possível atingir o rendimento de 99,5%.

Graziottin et al., 2020 realizaram esta reação em condições iguais às utilizadas neste trabalho com o uso de óleo de soja refinado e catalisadores a base de casca de ovo de galinha, obtendo rendimentos em biodiesel que variaram de 93,3% a 97,2%. Como a casca de ovo é um resíduo, encontra-se maiores variações quanto a sua composição, o que pode influenciar no rendimento obtido.

Não foram encontrados na literatura trabalhos com a utilização de cal virgem pura para a reação de transesterificação com óleo de soja, todavia, baseado nos picos em altas

temperaturas da curva de TPD-CO₂ deste material, foi possível inferir que a força básica de seus sítios é maior que a apresentada pelos demais catalisadores. De acordo com Correia et al., 2014 e Graziottin et al., 2020 o aspecto mais importante para o melhor desempenho do catalisador na obtenção de biodiesel está relacionado à força básica de seus sítios. Sendo assim, o catalisador Cal V aparece como um promissor material para a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja refinado.

Também não foram encontrados na literatura trabalhos da reação de transesterificação com a utilização de gesso como catalisador. Esse material apresenta sulfato de cálcio e não carbonato de cálcio em sua composição, conforme observado na análise de DRX. Mesmo apresentando um pico em alta temperatura no perfil de TPD-CO₂, em função da presença do sulfato, este material deve apresentar maior acidez, sendo possível deduzir que não apresentará resultados favoráveis na reação com o uso do óleo de soja virgem. Nur Syazwani et al., 2017 utilizaram catalisadores sulfatados de cascas do molusco asa de anjo (rico em CaCO₃) em condições supercríticas para esterificação de óleo com alto teor de ácidos graxos livres, obtendo rendimento de 98% para biodiesel. Em um primeiro momento isso indicaria que o gesso poderia ser um material interessante para os ensaios com utilização de óleo usado para a reação de transesterificação, no entanto, não foram encontrados outros trabalhos na literatura com catalisadores de CaSO₄ para confirmar ou não estes resultados.

Como comentado anteriormente, devido às restrições impostas pela pandemia de Covid-19, não foi possível realizar os ensaios experimentais com óleo de cozinha usado, como estava planejado inicialmente. Em outros trabalhos que utilizaram catalisadores de CaO na reação de transesterificação com óleo de cozinha usado, como Catarino et al., 2017, El-Gendy e Deriase, 2015 e Tshizanga et al., 2017 foi observado que este material apresenta rendimentos de biodiesel na faixa de 60 a 90%, dependendo do teor de ácidos graxos livres e condições operacionais. Também é reportado que a blendagem com óleo de soja virgem é uma alternativa para aumentar o rendimento em biodiesel, não sendo necessária mais uma etapa para a realização da reação de esterificação quando o óleo usado apresenta alto teor de ácidos graxos livres (Catarino et al., 2017; Soares Dias et al., 2013).

Uma forma de melhorar o desempenho do CaO puro é a utilização do método de hidratação. Yoosuk et al., 2010 alcançaram 96% de rendimento de biodiesel em menos de uma hora com razão de metanol/óleo de 15:1 e 7% em peso de catalisador com o óxido de cálcio produzido através deste método. O catalisador apresentou uma área de superfície maior e mais sítios básicos após a realização da hidratação. Além disso, a água também influencia no rendimento de biodiesel, pois pode induzir à formação de sabão. Roschat et al., 2016 utilizaram cal hidratada calcinada que apresentou excelente tolerância à presença de água no óleo, com rendimento de 96,36% utilizando óleo de palma com teor de 5% em peso de água com condições de reação de 65°C, 6% em peso de catalisador e razão metanol/óleo de 15:1.

Em relação ao custo das matérias primas, a casca de ovo, por ser um resíduo, não apresenta custo para a sua aquisição, no entanto, existem desafios para sua utilização em maior escala. Primeiramente seria necessário criar uma rede de coleta em locais com alta geração desse resíduo, ter um espaço destinado a etapa de triagem do material, em função da matéria orgânica presente junto a ele, e ter em consideração que esse material pode apresentar maior variabilidade em sua composição do que materiais comerciais. Apesar de tudo isso, é o que apresenta a alternativa ambientalmente mais sustentável. Em relação aos outros materiais comerciais, o gesso apresentou o maior custo, seguido pela cal virgem e a calcita C325, como pode ser conferido na Tabela 4. Vale ressaltar que a cal virgem foi

adquirida de uma distribuidora e a calcita diretamente da empresa que extrai esse minério. Dessa forma, esses dois materiais apresentam valor competitivo e apresentariam maior previsibilidade de disponibilidade e especificações. A cal virgem, diferentemente da calcita, não necessita de tratamento térmico antes da sua utilização na reação de transesterificação.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O objetivo deste trabalho foi estudar a obtenção de biodiesel a partir do óleo de soja virgem e óleo usado, utilizando catalisadores heterogêneos de baixo custo. Sendo assim, pretendia-se determinar os materiais com melhor atividade catalítica para cada tipo de óleo (virgem ou usado). O rendimento em biodiesel seria obtido por análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados, os que apresentam maior potencial na reação de transesterificação foram aqueles à base de CaO ou CaCO₃ que, ao ser calcinado, transforma-se em CaO. Os catalisadores heterogêneos à base de óxido de cálcio possuem tolerância à umidade e a certo teor de ácidos graxos livres, permitindo o uso de óleos residuais de qualidade inferior, possui menor custo já que pode ser obtido a partir de resíduos como cascas de ovo, tem a possibilidade de ser reutilizado, possui baixa solubilidade em metanol, não é corrosivo e pode se enquadrar como um material ecológico quando obtido a partir da casca de ovo.

Os catalisadores de cal virgem comercial e obtidos a partir do tratamento térmico da calcita C325 e casca de ovo de galinha tem grande potencial de alcançar rendimentos superiores a 90% de biodiesel. O gesso é um material que não deve apresentar resultados interessantes para a reação de transesterificação, principalmente com óleo virgem.

Uma aplicação interessante seria a utilização de blendagens entre o óleo de soja refinado virgem e o óleo de soja usado. Desse modo, pode-se aumentar a gama de opções de matérias primas utilizadas, para que a indústria de biodiesel não fique limitada ao fornecimento de óleo de grau alimentício, além de estar ativamente contribuindo para o meio ambiente, visto a utilização do óleo usado na produção de um produto de maior valor agregado, e de diminuir os custos para a produção de biodiesel comercial.

Como sugestões para trabalhos futuros seria realizar os ensaios com óleo usado, para determinar quantitativamente os catalisadores mais ativos na reação de transesterificação. Outro passo indicado para este trabalho futuro seria a obtenção da cal hidratada a partir da cal virgem e a verificação da influência do tempo de hidratação na obtenção de sítios com maior força básica. E, por fim, um estudo do reaproveitamento dos catalisadores em mais de um ciclo de produção do biodiesel, visto ser uma grande vantagem da utilização de catalisadores heterogêneos e que representa uma melhora do custo-benefício destes materiais. Outro parâmetro interessante para ser avaliado nesse estudo futuro é a quantidade de catalisador lixiviado para cada tipo de material.

REFERÊNCIAS

ABIOVE. **Soja e biodiesel no Brasil**. Disponível em: <<https://abiove.org.br/publicacoes/soja-e-biodiesel-no-brasil/>>. Acesso em: 10 abr. 2021.

AESBE. **O prejuízo do óleo de cozinha no meio ambiente**. Disponível em: <<https://aesbe.org.br/o-prejuizo-do-oleo-de-cozinha-no-meio-ambiente/>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

AGEITEC. **Transesterificação**. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02w yiv802hvm3juldruvi.html>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

ALISKE, M. A. **Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel no óleo diesel**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ANP. **RenovaBio**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/renovabio>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

ANP. **Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13% a partir de hoje (1/3)**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3>. Acesso em: 10 abr. 2021a.

ANP. **Vendas de derivados de petróleo e biocombustíveis**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/dados-abertos/vendas-de-derivados-de-petroleo-e-biocombustiveis>>. Acesso em: 10 abr. 2021b.

AVHAD, M. R.; MARCHETTI, J. M. **A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 50, p. 696-718, 4 jun. 2015.

BALZER, R. **Síntese e caracterização de catalisadores óxidos metálicos para oxidação catalítica total de BTX (Benzeno, Tolueno e Orto-Xileno) e transformação química de monoterpenos**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.

BARGOLE, S.; CARPENTER, J.; GEORGE, S.; et al. **Process intensification of synthesis of biodiesel using a novel recirculating flow ultrasonication reactor**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 122, p. 21–30, 1 dez. 2017.

BARROS, F. J. S.; MORENO, R.; CECILIA, J. A.; et al. **Glycerol oligomers production by etherification using calcined eggshell as catalyst**. Molecular Catalysis, v. 433, p. 282–290, 1 maio 2017.

BOEY, P. L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. **Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review**. Chemical Engineering Journal, v. 168, p. 15-22,

15 mar. 2011.

BORGES, M. E.; DÍAZ, L. **Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2839-2849, 1 jun. 2012.

BOSCHETTI SUSIN, J. **Estudo dos parâmetros da reação de transesterificação para produção de biodiesel.** Trabalho de Diplomação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

BRANDÃO, K. S. R.; SILVA, F. C.; NASCIMENTO, U. M.; et al. **Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Soja com Misturas de Metanol-Etanol.** *Biodiesel*, p. 141–146, 2006.

CATARINO, M.; RAMOS, M.; DIAS, A. P. S.; et al. **Calcium Rich Food Wastes Based Catalysts for Biodiesel Production.** *Waste and Biomass Valorization*, v. 8, n. 5, p. 1699–1707, 1 jul. 2017.

CONTINI, E.; GAZZONI, D.; ARAGÃO, A.; et al. **Parte 1: COMPLEXO SOJA - Caracterização e Desafios Tecnológicos.** Série desafios do agronegócio brasileiro (NT1), p. 1–35, 2018. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/documents/10180/0/COMPLEXO+SOJA+-+Caracterização+e+Desafios+Tecnológicos/709e1453-e409-4ef7-374c-4743ab3bdcd6>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

CORREIA, L. M.; SABOYA, R. M. A.; DE SOUSA CAMPELO, N.; et al. **Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil.** *Bioresource Technology*, v. 151, p. 207–213, 1 jan. 2014.

COSTA, A. S. V. DA; PEREIRA, C. A. F. **Análise técnico-social da produção de biodiesel no Brasil e no desenvolvimento agrícola do norte de Minas Gerais.** *DRd - Desenvolvimento Regional em debate*, p. v. 10, 789-809, 2020.

D'ARCE, M. A. B. R. **O processamento industrial do óleo vegetal e do farelo.** *VISÃO AGRÍCOLA*, p. 140–141, 2006.

DA SILVA CÉSAR, A.; CONEJERO, M. A.; BARROS RIBEIRO, E. C.; et al. **Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil.** *Renewable Energy*, v. 133, p. 1147–1157, 1 abr. 2019.

DEGFIE, T. A.; MAMO, T. T.; MEKONNEN, Y. S. **Optimized Biodiesel Production from Waste Cooking Oil (WCO) using Calcium Oxide (CaO) Nano-catalyst.** *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, p. 1–8, 1 dez. 2019.

DIAS, A. P. S.; BERNARDO, J.; FELIZARDO, P.; et al. **Biodiesel production by soybean oil methanolysis over SrO/MgO catalysts: The relevance of the catalyst granulometry.** *Fuel Processing Technology*, v. 102, p. 146–155, 1 out. 2012.

EL-GENDY, N. S.; DERIASE, S. F. **Waste eggshells for production of biodiesel from different types of waste cooking oil as waste recycling and a renewable energy process.** *Energy*

Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, v. 37, n. 10, p. 1114–1124, 19 maio 2015.

EMBRAPA. **História da soja.** Disponível em: <<https://www.embrapa.br/web/portal/soja/cultivos/soja1/historia>>. Acesso em: 10 abr. 2021.

FAROOQ, M.; RAMLI, A. **Biodiesel production from low FFA waste cooking oil using heterogeneous catalyst derived from chicken bones.** Renewable Energy, v. 76, p. 362–368, 1 abr. 2015.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIIID).** Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista, Campus Experimental de Sorocaba, 2012.

GRAZIOTTIN, P. L.; ROSSET, M.; LIMA, D. DOS S.; et al. **Transesterification of different vegetable oils using eggshells from various sources as catalyst.** Vibrational Spectroscopy, v. 109, p. 103087, 1 jul. 2020.

GUIDUCCI, R. DO C. N.; LAVIOLA, B. G. **Cenários de ampliação da demanda de biodiesel e processamento de soja no Brasil.** 7º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia e Inovação de Biodiesel. Florianópolis, 2019.

HAMZE, H.; AKIA, M.; YAZDANI, F. **Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology.** Process Safety and Environmental Protection, v. 94, n. C, p. 1–10, 1 mar. 2015.

JAYAKUMAR, M.; KARMEGAM, N.; GUNDUPALLI, M. P.; et al. **Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production – A review.** Bioresource Technology, v. 331, p. 125054, 29 mar. 2021.

KNOTHE, G.; GERPEN, J.; KRAHL, J.; et al. **Manual do Biodiesel.** São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

LEE, D. W.; PARK, Y. M.; LEE, K. Y. **Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis.** Catalysis Surveys from Asia, v. 13, p. 63-77, 28 jun. 2009.

LEE, H. V.; JUAN, J. C.; BINTI ABDULLAH, N. F.; et al. **Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production.** Chemistry Central Journal, v. 8, n. 1, p. 30, 3 maio 2014.

LIMA, D. DOS S. **Conversão catalítica do glicerol.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

LOPES, K. D. S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MAHMOOD KHAN, H.; IQBAL, T.; HAIDER ALI, C.; et al. **Sustainable biodiesel production**

from waste cooking oil utilizing waste ostrich (*Struthio camelus*) bones derived heterogeneous catalyst. Fuel, v. 277, p. 118091, 1 out. 2020.

MAPA. **Projeções do Agronegócio 2019-20 a 2029-30.** Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/politica-agricola/todas-publicacoes-de-politica-agricola/projecoes-do-agronegocio/projecoes-do-agronegocio_2019_20-a-2029_30.pdf/view>. Acesso em: 11 abr. 2021.

MONTEIRO, M. R.; KUGELMEIER, C. L.; PINHEIRO, R. S.; et al. **Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 88, p. 109-122, 1 maio 2018.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido.** Química Nova, v. 32, n. 2, p. 538–542, 2009.

MURGUÍA-ORTIZ, D.; CORDOVA, I.; MANRIQUEZ, M. E.; et al. **Na-CaO/MgO dolomites used as heterogeneous catalysts in canola oil transesterification for biodiesel production.** Materials Letters, v. 291, p. 129587, 15 maio 2021.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; NUNTHASANTI, P.; TANACHAI, S.; et al. **Biodiesel production through transesterification over natural calciums.** Fuel Processing Technology, v. 91, n. 11, p. 1409–1415, 1 nov. 2010.

NIU, S. L.; HUO, M. J.; LU, C. M.; et al. **An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters.** Bioresource Technology, v. 158, p. 74–80, 1 abr. 2014.

NUR SYAZWANI, O.; LOKMAN IBRAHIM, M.; WAHYUDIONO; et al. **Esterification of high free fatty acids in supercritical methanol using sulfated angel wing shells as catalyst.** Journal of Supercritical Fluids, v. 124, p. 1–9, 1 jun. 2017.

Óleo sustentável. Disponível em: <<https://www.oleosustentavel.org.br/o-programa>>. Acesso em: 17 abr. 2021.

ONGARATTO, D. P. **Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos a base de Ca, Ba e Nb para a obtenção de biodiesel.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

PARENTE, E. J. DE S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado.** TecBio, 2003.

PEREIRA, T. M. D. M. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol).** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

Principles of infrared spectroscopy and Advantages of FTIR spectroscopy | JASCO Global. Disponível em: <<https://www.jasco-global.com/principle/principles-of-infrared-spectroscopy-4-advantages-of-ftir-spectroscopy/>>. Acesso em: 15 abril. 2021.

REZAEI, R.; MOHADESI, M.; MORADI, G. R. **Optimization of biodiesel production using waste**

mussel shell catalyst. *Fuel*, v. 109, p. 534–541, 1 jul. 2013.

ROSCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; et al. **Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst.** *Energy Conversion and Management*, v. 108, p. 459–467, 15 jan. 2016.

ROSSET, M. **Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. **FTIR spectroscopy analysis for monitoring biodiesel production by heterogeneous catalyst.** *Vibrational Spectroscopy*, v. 105, p. 102990, 1 nov. 2019.

SILVA, T. A. R. DA. **Biodiesel de óleo residual: produção através da transesterificação por metanólise e etanólise básica, caracterização físico-química e otimização das condições reacionais.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A.; NONO, M. C. **Caracterização de materiais catalíticos.** Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; et al. **A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel.** *Fuel*, v. 262, p. 116553, 15 fev. 2020.

SIRISOMBOONCHAI, S.; ABUDUWAYITI, M.; GUAN, G.; et al. **Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst.** *Energy Conversion and Management*, v. 95, p. 242–247, 1 maio 2015.

SKOOG, D.A.; HOLLER F.J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SOARES DIAS, A. P.; PUNA, J.; NEIVA CORREIA, M. J.; et al. **Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO).** *Fuel Processing Technology*, v. 116, p. 94–100, 1 dez. 2013.

SOARES DIAS, A. P.; RAMOS, M.; CATARINO, M.; et al. **Biodiesel by Co-processing animal fat/vegetable oil mixtures over basic heterogeneous Ca catalyst.** *Cleaner Engineering and Technology*, v. 1, p. 100012, 1 dez. 2020.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. **A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil.** *Applied Energy*, v. 104, p. 683-710, 1 abr. 2013.

TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; NOLASCO-HIPOLITO, C.; et al. **Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance.** *Applied Energy*, v. 160, p. 58–70, 15 dez. 2015.

TARIQ, M.; ALI, S.; KHALID, N. **Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review.** *Renewable and*

Sustainable Energy Reviews, v. 16, p. 6303-6316, 1 out. 2012.

TSHIZANGA, N.; ARANSIOLA, E. F.; OYEKOLA, O. **Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash.** South African Journal of Chemical Engineering, v. 23, p. 145–156, 1 jun. 2017.

UR RAHMAN, W.; YAHYA, S. M.; KHAN, Z. A.; et al. **Valorization of waste chicken egg shells towards synthesis of heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization and statistical analysis.** Environmental Technology and Innovation, v. 22, p. 101460, 1 maio 2021.

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, 1 jun. 2009.

YAN, Z. Q.; WANG, Z. A.; WANG, X. F.; et al. **Kinetic model for calcium sulfate decomposition at high temperature.** Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), v. 25, n. 10, p. 3490–3497, 1 out. 2015.

YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B.; et al. **Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity.** Chemical Engineering Journal, v. 162, n. 1, p. 135–141, 1 ago. 2010.

ZABETI, M.; WAN DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. **Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review.** Fuel Processing Technology, v. 90, n. 6, p. 770–777, 1 jun. 2009.

ZAKARIA, Z. Y.; MOHAMAD, N. F.; AMIN, N. A. S. **Catalysts Screening for Catalytic Conversion of Glycerol to Olefins.** Journal of Applied Sciences, v. 10, p. 1166–1170, 2010.