



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA – UFPB
CENTRO DE ENERGIAS ALTERNATIVAS E RENOVÁVEIS – CEAR
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIAS RENOVÁVEIS - PPGER



RENNÊR RIBEIRO PINTO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR
HETEROGÊNEO SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA DE OVO
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

João Pessoa-PB

2021

PPGER / MESTRADO ACADÊMICO / N° XX

RENNÊR RIBEIRO PINTO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR
HETEROGÊNEO SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA DE OVO
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Prof.^a Dr.^a Joelda Dantas

Coorientadora

Prof.^a Dr.^a Marta Célia Dantas Silva

João Pessoa-PB

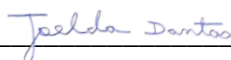
2021

RENNÊR RIBEIRO PINTO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR
HETEROGÊNEO SINTETIZADO A PARTIR DA CASCA DE OVO
PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Paraíba, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis do Centro de Energias Alternativas e Renováveis, área de concentração em Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA EM 25 / Fev / 2021.



Prof.^a Dr.^a Joelda Dantas
(Orientadora - CEAR/UEPB)



Dr.^a Marta Célia Dantas Silva
(Coorientadora - CEAR/UEPB)



Prof.^a Dr.^a Flávia de Medeiros Aquino
(Membro Interno - CEAR/UEPB)



Prof.^a Dr.^a Márcia Helena Pontieri
(Membro Externo - CTDR/UEPB)



Prof.^o Dr. António Benjamim Mapossa
(Membro Externo - UP/África do Sul)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

P659p Pinto, Rennêr Ribeiro.

Preparação e caracterização de catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca de ovo para produção de biodiesel / Rennêr Ribeiro Pinto. - João Pessoa, 2021. 121 f. : il.

Orientação: Joelda Dantas.

Coorientação: Marta Célia Dantas Silva.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

1. Casca de ovo - utilização. 2. Catalisador sustentável. 3. Óxido de cálcio. 4. Biodiesel. I. Dantas, Joelda. II. Silva, Marta Célia Dantas. III. Título.

UFPB/BC

CDU 637.412 (043)

DEDICATÓRIA/AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo apoio incondicional, os aconselhamentos e ao apoio, eu agradeço.

À professora Dr^a. Joelda Dantas pelo apoio, a orientação, tão importante nos piores momentos, e a todos os ensinamentos transmitidos que nos fizeram superar as dificuldades encontradas e alcançar os objetivos deste trabalho.

À professora Dr^a. Marta Célia Dantas Silva, pelo aceite inicial para entrar no Programa de Pós-Graduação, pela coorientação, no decorrer do desenvolvimento do Mestrado.

Aos professores/pesquisadores Dr^a. Flávia de Medeiros Aquino, Dr^a. Márcia Helena Pontierie e Dr. António Benjamim Mapossa por aceitarem fazer parte da banca examinadora.

Ao professor Dr. Kelson Carvalho Lopes por toda ajuda concedida ao trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/UAEMa) da UFCG, na pessoa da pesquisadora Dr^a. Elvia Leal e de sua aluna de iniciação científica Sarah Renally Almeida Pontes Araújo pela acolhida e suporte durante à pesquisa, também pelos ensaios e análises que viabilizaram o desenvolvimento do Mestrado.

Aos integrantes do Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LabMaQ/CEAR) da UFPB pelo suporte na utilização de equipamentos durante a pesquisa.

A todos, que diretamente e indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

RESUMO

O aumento da demanda energética mundial, em sua maior parte, oriunda de fontes não-renováveis, tem motivado o desenvolvimento de novas fontes de energias alternativas. Nesta busca por novas fontes, surgiu o Biodiesel, um biocombustível com baixa toxicidade e biodegradável, obtido geralmente a partir da reação de transesterificação na qual 1 (um) mol dos triacilglicerídeos reage com 3 (três) mols de álcool (metanol ou etanol) para formar 3 (três) mols de biodiesel e 1 (um) mol de glicerol, com o auxílio de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. Entretanto, a utilização de catalisadores heterogêneos tem custo mais elevado, quando comparado à catálise homogênea, o que conota na busca de matérias-primas mais baratas. Com o intuito de favorecer o custo benefício, foi realizado um estudo que consistiu no emprego do CaO (óxido de cálcio), que detém uma alta capacidade catalítica, obtido a partir da calcinação da casca do ovo de galinha. Com base nessa perspectiva sustentável, este trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de catalisador heterogêneo obtido a partir da casca de ovo calcinado, para produção do biodiesel das oleaginosas de algodão e cártamo via rota etílica, partindo de planejamento fatorial 2^3 . O catalisador foi preparado a partir da calcinação em diferentes temperaturas (600, 700, 800 e 900°C) por 2 horas, e caracterizado a partir da Difração de Raios X (DRX), Distribuição Granulométrica (DG), Potencial Zeta, Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH), Densidade Experimental por Picnometria (DE) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR). Os ésteres obtidos durante a reação de transesterificação foram caracterizados por cromatografia gasosa e FTIR. Em termos de atividade catalítica do CaO, a partir do planejamento fatorial aplicado, foi obtido para o óleo de algodão um rendimento máximo na transesterificação de 85,83%, e quando adotado a melhor condição reacional e variando a quantidade de CaO de 1 a 5%, chegou-se a excelentes conversões de até 98,76 % em biodiesel. Para o óleo de cártamo foram alcançadas conversões em biodiesel de até 99,98%. Os resultados alcançados demonstraram promissora aplicação do CaO alternativo para a produção de biodiesel, tornando o processo ainda mais sustentável.

Palavras-chave: Catalisador sustentável, Casca de ovo, óxido de cálcio, Biodiesel.

ABSTRACT

The increase in global energy demand, mostly from non-renewable sources, has motivated the development of new sources of alternative energy. In this search for new sources, Biodiesel emerged, a biofuel with low toxicity and biodegradable, generally obtained from the transesterification reaction in which 1 (one) mol of the triacylglycerides reacts with 3 (three) moles of alcohol (methanol or ethanol) to form 3 (three) moles of biodiesel and 1 (one) mole of glycerol, with the help of homogeneous or heterogeneous catalysts. However, the use of heterogeneous catalysts has a higher cost, when compared to homogeneous catalysis, which connotes the search for cheaper raw materials. In order to favor the cost benefit, a study was carried out that consisted of the use of CaO (calcium oxide), which has a high catalytic capacity, obtained from the calcination of the hen's egg shell. Based on this sustainable perspective, this work had as main objective the synthesis and characterization of heterogeneous catalyst obtained from the calcined eggshell, for the production of biodiesel from cottonseed oil and safflower via ethyl route, starting from factorial planning 2³. The catalyst was prepared from calcination at different temperatures (600, 700, 800 and 900°C) for 2 hours, and characterized from X-Ray Diffraction (XRD), Granulometric Distribution (DG), Zeta Potential, Nitrogen Adsorption Analysis (BET/BJH), Experimental Density by Pycnometry (DE) and Infrared Spectroscopy (FTIR). The esters obtained during the transesterification reaction were characterized by gas chromatography and FTIR. In terms of the catalytic activity of CaO, from the applied factorial planning, a maximum yield in the transesterification of 85.83% was obtained for cotton oil, and when the best reaction condition was adopted and the amount of CaO varied from 1 to 5 %, there were excellent conversions of up to 98.76% in biodiesel. Conversions in biodiesel of up to 99.98% were achieved for safflower oil. The results achieved showed a promising application of alternative CaO for the production of biodiesel, making the process even more sustainable.

Keywords: Sustainable catalyst, eggshell, calcium oxide, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo de produção e consumo do biodiesel.....	15
Figura 2. Evolução mensal da produção x capacidade nominal autorizada pela ANP no país em 2019.	17
Figura 3. Produção nacional de biodiesel entre 2005-2020.	18
Figura 4. Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel (Abril).	20
Figura 5. Algodoeiro (<i>G. Hirsutum l.</i>) em fase de colheita.....	22
Figura 6. Planta de cártamo (<i>Carthamus Trinctorius l.</i>)	25
Figura 7. Reação geral de alcoólise de triacilglicerídeos.	26
Figura 8. Mecanismo reacional das etapas da reação de transesterificação.	27
Figura 9. Desenho esquemático de um ovo.....	32
Figura 10. Estrutura típica da casca de ovo.....	33
Figura 11. Produção nacional de ovos, variação 2010-2019 por região.	34
Figura 12. Sistema para a produção de biodiesel.	45
Figura 13. Catalisador (CaO) armazenado para estudos fututos de reutilização.....	47
Figura 14. Pós obtidos na calcinação à 600°C e à 700°C	49
Figura 15. Pós obtidos na calcinação à 800°C e à 900°C	49
Figura 16. Difrátogramas de raios x das amostras de CaO após tratamento térmico em diferentes temperaturas.	50
Figura 17. Distribuição granulométrica das amostras calcinadas à diferentes temperaturas.....	53
Figura 18. Comportamento do potencial zeta do CaO proveniente das cascas de ovos.	55
Figura 19. Espectros na região do infravermelho para as amostras em diferentes temperaturas.....	56
Figura 20. Isotherma de adsorção-dessorção de N ² da amostra C900.....	58
Figura 21. Misturas reacionais obtidas após transesterificação do óleo de algodão: (a) no teste 5 e (b) no teste 8.	60

Figura 22. Conversões obtidas nas análises de cromatografia gasosa para os testes de 1 a 5.....	61
Figura 23. Gráfico de pareto resultante do planejamento fatorial 2^3	62
Figura 24. Gráfico normal de probabilidade.	63
Figura 25. Gráfico meio normal de probabilidade.	64
Figura 26. Conversão do biodiesel em relação à razão álcool/óleo e % de catalisador: (a) curva de nível de resposta e (b) gráfico de superfície de resposta linear..	65
Figura 27. Conversão do biodiesel em relação à % de catalisador e tempo reacional: (a) curva de nível de resposta e (b) gráfico de superfície de resposta linear.....	65
Figura 28. Conversão do biodiesel em relação à razão molar e tempo reacional: (a) curva de nível de resposta e (b) gráfico de superfície de resposta linear.....	66
Figura 29. Conversão do biodiesel em relação à % de catalisador e razão molar óleo/álcool: (a) curva de nível de resposta e (b) gráfico de superfície de resposta linear.	66
Figura 30. Conversão do biodiesel em relação à tempo reacional e razão molar óleo/álcool: (a) curva de nível de resposta e (b) gráfico de superfície de resposta linear.	67
Figura 31. Conversão do biodiesel em relação à tempo reacional e % de catalisador: (a) curva nível de resposta e (b) gráfico de superfície de resposta linear.	67
Figura 32. Comportamentos sinérgico da interação razão molar vs % de catalisador ...	68
Figura 33. Comportamentos sinérgico da interação razão molar vs tempo reacional....	69
Figura 34. Comportamentos sinérgico da interação % de catalisador vs razão molar. ..	69
Figura 35. Comportamentos sinérgico da interação % de catalisador vs tempo reacional.	70
Figura 36. Comportamentos sinérgico da interação tempo reacional vs razão molar ...	71
Figura 37. Comportamentos sinérgico da interação tempo reacional vs % de catalisador.	71
Figura 38. Conversões do óleo de algodão em ésteres obtidas a partir de 1, 2 e 3% de catalisador cao alternativo e sustentável.	72

Figura 39. Produtos obtidos após transesterificação do óleo de algodão: (a) 4% de cao como catalisador alternativo e (b) 5% de cao como catalisador alternativo.	73
Figura 40. Conversões em ésteres do óleo de algodão nas temperaturas de 65, 90 e 180°C.	74
Figura 41. Produtos obtidos após transesterificação do óleo de cártamo: (a) 65°C por 1h e (b) 180°C por 1h.....	75
Figura 42. Conversões em ésteres do óleo de cártamo para os diferentes testes catalíticos.	75
Figura 43. Espectros na região do infravermelho do óleo de algodão e os melhores biodieseis obtidos (% conversão).....	77
Figura 44. Espectros na região do infravermelho do óleo de cártamo e os biodieseis obtidos.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Comparação entre as catálises homogênea e heterogênea.	29
Tabela 2. Descrição da síntese CaO da casca de ovo relatadas na literatura.....	38
Tabela 3. Condições de preparação do catalisador.....	42
Tabela 4. Faixas das variações do planejamento para os testes catalíticos.	45
Tabela 5. Ordem de experimentos de acordo com o planejamento experimental.....	46
Tabela 6. Cristalinidade e tamanho de cristalito calculadas a partir do DRX.....	52
Tabela 7. Diâmetro das partículas (média, mediana e moda).....	54
Tabela 8. Variação (%) do crescimento das partículas em relação ao aumento da temperatura.	54
Tabela 9. Densidade experimental e teórica das amostras.	57
Tabela 10. Matriz do planejamento experimental com resultados.	59
Tabela 11. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes e suas interações.....	62
Tabela 12. Faixas das variações para os testes catalíticos.	74

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APROBIO – Associação de Produtores de Biodiesel do Brasil
ASTM – American Society of Testing and Materials
BEN – Balanço Energético Nacional
BET – Brunauer, Emmett e Teller
BJH – Barrett, Joyner, and Halenda
CNPE – Conselho Nacional de Política Energética
CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento
DE – Densidade Experimental
DG – Distribuição Granulométrica
DOU – Diário Oficial da União
DRX – Difração de Raios X
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EN – Norma Europeia
EPE – Empresa de Pesquisa Energética
FAPESQ – Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado da Paraíba
FAO – Food and Agriculture Organization of United
FTIR – Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier
GEE – Gases de Efeito Estufa
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry
LabSMaC – Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
MME – Ministério de Minas e Energia
PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel
T – Temperatura
t – Tempo
Tc – Tamanho de cristalito
UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFMG – Universidade Federal de Campina Grande
UFPB – Universidade Federal da Paraíba
USDA – United States Department of Agriculture

Vp – Volume de poro

Nox – Óxido de Nitrogênio

CO – Monóxido de carbono

UBHC – Hidrocarbonetos não queimados

CO₂ – Dióxido de Carbono

PM – Material Particulado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1 OBJETIVOS	12
1.1.1 Objetivo Geral	12
1.1.2 Objetivos Específicos.....	12
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	14
2.1 BIODIESEL.....	14
2.2 BIODIESEL NO BRASIL.....	16
2.3 MATÉRIAS-PRIMAS.....	18
2.3.1 Óleo de Algodão	20
2.3.2 Óleo de Cártamo	23
2.4 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	25
2.4.1 Catálise Heterogênea.....	28
2.5 CASCA DO OVO DE GALINHA	31
2.5.1 Catalisador: Óxido de Cálcio da Casca de Ovo	35
3. METODOLOGIA.....	41
3.1 EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES.....	41
3.2 MÉTODOS	41
3.2.1 Síntese do Óxido de Cálcio (CaO).....	41
3.2.2 Caracterizações do Óxido de Cálcio (CaO)	42
3.2.2.1 <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	42
3.2.2.2 <i>Distribuição Granulométrica (DG)</i>	43
3.2.2.3 <i>Análise Textural (BET/BJH)</i>	43
3.2.2.4 <i>Espectroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier (FT-IR)</i> ...43	
3.2.2.5 <i>Densidade Experimental por Picnometria à Hélio (DE)</i>	44
3.2.3 Síntese do Biodiesel Utilizando o Óxido de Cálcio (CaO).....	44
3.2.4 Caracterização dos Biodíeseis.....	48
3.2.4.1 <i>Cromatografia Gasosa</i>	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DAS CASCAS DE OVOS	49
4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	50
4.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (DG).....	52
4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)	56

4.5 PICNOMETRIA A GÁS HÉLIO (DE).....	57
4.6 ANÁLISE TEXTURAL (BET/BJH).....	58
4.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS TESTES CATALÍTICOS COM O CaO.....	59
4.7.2 Aprimoramento dos Testes Catalíticos	72
4.7.2.1 <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)</i>	76
5. CONCLUSÕES.....	81
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
REFERÊNCIAS.....	83
APÊNDICE 1.....	102
APÊNDICE 2.....	110
ANEXO 1.....	113

1. INTRODUÇÃO

Com o intenso aumento da demanda energética mundial, o consumo de combustíveis fósseis tem crescido de maneira desproporcional. Atrelado a isso, o constante aumento da consciência ecológica tem despertado a atenção de pesquisadores do mundo inteiro para o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de combustíveis (ALVES et al., 2017), e àqueles alternativos ganham cada vez mais destaque neste cenário mundial.

Por exemplo, os autores Grebner et al. (2022) reportaram, baseados no fato de que embora a história mostre que os produtos específicos de que os humanos precisam mudam com o tempo, a sociedade também está explorando métodos para usar madeira, resíduos de madeira, gramíneas e resíduos agrícolas como matéria-prima para a produção de bioetanol, bio-óleo e outros combustíveis líquidos.

Conforme Hoang et al. (2021) o drástico aumento do aquecimento global e do consumo de combustíveis fósseis resultaram na destruição do equilíbrio ecológico, redução da qualidade ambiental e do desenvolvimento sustentável. A utilização de biocombustíveis tem recebido muita atenção por pesquisadores e formuladores de políticas devido aos seus benefícios e contribuições indiscutíveis para a proteção do meio ambiente.

A World Energy Outlook (2018) relatou que a demanda global por energia crescerá em torno de mais de 25 % até 2040, devido em grande parte ao aumento da população mundial, que cresce cerca de 1,7 bilhão de pessoas por ano, principalmente em áreas urbanas, com economias em desenvolvimento. Ainda de acordo com a World Energy Outlook (2019), os mercados de petróleo estão entrando em um período de incerteza e volatilidade renovadas. Com um cenário de incertezas e impossibilidade de renovação, há uma motivação para o aumento da busca por tecnologias que não agridam o meio ambiente, baseados em fontes renováveis de energia.

Dentro desta perspectiva e por apresentar diversas características como, poder ser produzido a partir de óleos vegetais, animais e de uma ampla variedade de resíduos, o biodiesel surge como uma alternativa viável (FOROUTAN, MOHAMMADI e RAMAVANDI, 2021; OLKIEWICZ et al., 2016; GOH et al., 2019).

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação. Por meio desse processo, os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, metanol ou etanol, gerando dois produtos: o

éster e a glicerina. O primeiro somente pode ser comercializado como biodiesel, após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade (ANP, 2019).

O método de transesterificação é o mais utilizado na produção do biodiesel. Esse método utiliza catalisadores que podem ser classificados como homogêneo ou heterogêneo. Em geral, tanto homogêneos quanto heterogêneos, e catalisadores alcalinos ou ácidos podem ser usados na reação de transesterificação para melhorar o desempenho da reação de transesterificação e aumentar o rendimento da produção de biodiesel (ARUMUGAMURTHY et al., 2019).

Contudo, devido a problemas relacionados a separação do produto, sub-produto e reagentes não convertidos para a catálise homogênea, há um enorme interesse da indústria no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Portanto, conforme Foroutan, Mohammadi e Ramavandi (2021) a produção e uso de catalisadores sólidos com alta reutilização e atividade é um ponto de inflexão na produção de biodiesel.

Catalisadores heterogêneos têm vantagens como separação rápida e fácil da mistura de reação, reconstituição e reutilização, menor corrosão, menor custo e operação mais segura e ecologicamente correta. Esse tipo de catalisador apresenta maior tolerância a água e aos ácidos graxos livres presentes nos óleos, além de permitir a realização simultânea das reações de transesterificação e esterificação, tornando sua aplicação na produção de biodiesel mais vantajosa, o que favorece uma aplicação industrial mais economicamente viável (DANTAS et al., 2020; SHAN et al., 2018; LUKIĆ et al., 2009).

Dentre os inúmeros catalisadores heterogêneos, o óxido de cálcio CaO é bastante investigado na produção de biodiesel. De acordo com Dias e Ramos (2021) o CaO é relatado como um catalisador barato, ambientalmente benigno e altamente ativo para reações de metanólise de óleo. Estes autores mencionam de outras pesquisas que o cálcio é amplamente abundante na natureza, e os catalisadores de cálcio podem ser preparados a partir de materiais naturais, como calcário e cascas de moluscos e ovos (materiais residuais), que são catalisadores baratos e ambientalmente benignos.

Os resíduos ricos em Ca permitem a preparação de catalisadores de transesterificação verdes e econômicos. Catalisadores de cálcio são relatados como fáceis de manusear, apresentando baixa solubilidade no meio de reação, o que os torna regeneráveis e reutilizáveis. Conforme Shan et al. (2016) o CaO pode ser obtido de diversas fontes, tais como calcita (rocha

calcária), carapaças de caranguejo, conchas de ostras, conchas de caracóis, ossos, casca de ovos de avestruz e casca de ovos de galinha.

Lira (2018), aponta que a busca por novos compostos oriundos de materiais residuais como a casca do ovo tem se mostrado essencial para a promoção da valorização do resíduo produzido, possibilitando a minimização de impactos ambientais. Espinosa et al. (2015) descreveu que este subproduto é um material de baixo custo, apresentando bons resultados semelhantes à do carvão, superiores a 89%.

De acordo com a Embrapa (2018), foram produzidas 3.597 milhões de dúzias de ovos no Brasil em 2018, sendo a região Sudeste responsável por 48% da produção nacional. A casca do ovo é um material adsorvente eficaz, pois possui uma estrutura porosa, podendo ser utilizada sob a forma de pó ou granulado, processada a fim de possibilitar a porosidade interna, aumentando o volume dos poros e o potencial e abranger a área superficial (SCHMIDT, 2016).

Diante dos aspectos demonstrados, este trabalho teve por finalidade sintetizar cascas de ovos de galinha como fonte alternativa de CaO. A expectativa foi a obtenção de um material com atividade catalítica favorável para a produção de biodiesel de algodão e cártamo, resultando em engenhosa contribuição ambiental, uma vez que isto abre o leque na soma das pesquisas nesta área, transformando um resíduo em produto de considerado valor agregado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver e estudar o óxido de cálcio (CaO) através da calcinação das cascas de ovos de galinha como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel via reação de transesterificação etílica utilizando os óleos de algodão e do cártamo.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral, os objetivos específicos foram divididos em:

- Calcinar as cascas de ovo de galinha para obter o catalisador óxido de cálcio (CaO);
- Caracterizar o catalisador óxido de cálcio obtido usando Difractometria de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR), Distribuição

Granulométrica (DG), Picnometria à hélio (DE) e Análise por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH);

- Examinar o CaO obtido através da casca de ovo como catalisador heterogêneo, a partir de planejamento fatorial na reação de transesterificação do óleo de algodão para verificar sua potencialidade catalítica;
- Efectuar o planejamento fatorial do catalizador CaO na reação de transesterificação do óleo de algodão para verificar sua potencialidade catalítica;
- Validar o CaO obtido através da casca de ovo como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel de óleo de cártamo;
- Analisar a técnica de Cromatografia gasosa para identificar as conversões dos óleos de algodão e cártamo em ésteres etílicos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 BIODIESEL

O aumento da população global e o célere crescimento econômico, de maneira desenfreda, estão aumentando a demanda mundial por energia. Adekunle et al. (2020) reportam que o mundo depende muito do petróleo como principal recurso combustível e que a maior parte do combustível fóssil disponível está sendo usada para transporte e alimentação de máquinas pesadas nas indústrias.

Além de sua escassez, a dependência de energias baseadas em combustíveis fósseis resultou na liberação de gases de escape, como óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (UBHC), dióxido de carbono (CO₂) e material particulado (PM) (Ewunie et al., 2020). Portanto, desenvolver medidas de redução e mitigação de emissões de gases de efeito estufa (GEEs) tornam-se prioridades globais, uma vez que causam o aquecimento global ao capturar a radiação infravermelha (Ewunie et al., 2020).

Segundo Adekunle et al. (2020) uma vez que as reservas de petróleo bruto são finitas e a demanda por petróleo é cada vez maior, a necessidade de encontrar fontes alternativas de energia é altamente imperativa. Ainda de acordo com Adekunle et al. (2020) aliado a esse fato, o aumento nos preços dos combustíveis fósseis líquidos e as incertezas em sua disponibilidade estimularam o interesse pelos combustíveis renováveis.

O biodiesel tem emergido como uma boa alternativa para o diesel devido à sua capacidade de renovação, estrutura tipo do diesel, combustível livre de enxofre, e redução na emissão de hidrocarbonetos como, dióxidos de carbono, monóxido de carbono, e as partículas em suspensão (MOHADESI et al., 2020). No aspecto ambiental a contribuição é de muita valia, visto que contribuirá para uma redução bastante significativa nos níveis de poluição.

Também conhecido como ésteres metílicos de ácidos graxos, o biodiesel é um dos produtos da reação de transesterificação entre óleo/gordura animal (triacilglicerídeos) e um monoálcool na presença de um catalisador. Apesar de ser um combustível mais limpo, ambientalmente benigno, o biodiesel apresenta alguns desafios que afetam sua implantação como o alto custo de produção e a competição com alimentos devido ao uso do óleo vegetal/gordura animal (triacilglicerídeos).

O biodiesel é uma forma de combustível diesel derivado de plantas ou animais e consiste em ésteres de ácidos graxos de cadeia longa. É normalmente feito por reação química

de lipídios, como óleos vegetais (comestíveis ou não), gorduras animais e resíduos de óleo de cozinha com álcool, produzindo um éster metílico, etílico ou propílico (DANTAS, 2016; YUSUFF et al., 2021). Silva (2019) menciona que a seleção da matéria-prima é um passo fundamental na produção de biodiesel, afetando fatores que incluem custo, rendimento, composição e pureza do biodiesel produzido.

Quando comparado ao diesel, o biodiesel oferece vantagens para o meio ambiente, reduzindo as emissões de partículas de carbono na forma de fumaça, monóxido de carbono, óxidos sulfúricos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Essa vantagem gera menor custo relacionado à saúde pública, visto pelo grande consumo de óleo diesel no setor do transporte (FERNANDES et al., 2008; ROSSI et al., 2018).

De acordo com Scaburi (2017) o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de CO₂, em comparação com o diesel tradicional, considerando-se o ciclo do carbono, onde as plantas absorvem o CO₂ emitido pela combustão do biodiesel (Figura 1).

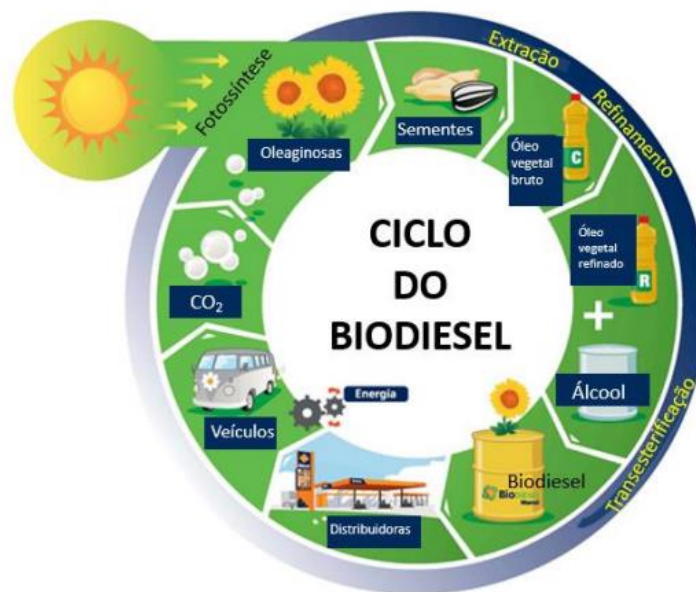


Figura 1. Ciclo de produção e consumo do biodiesel.

Fonte: ABR/HK adaptado de Scaburi (2017).

O biodiesel pode substituir totalmente ou parcialmente o óleo diesel em motores de ciclo diesel automotivo (caminhões, tratores, caminhonetes, automóveis) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, entre outros). A mistura dos combustíveis (diesel/biodiesel) é conhecida pela letra B na qual representa o biodiesel seguida pelo número correspondente ao percentual

do referido na mistura com o diesel convencional. Uma mistura com 10% de biodiesel é denominada de B10, e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado de B100.

O biodiesel se tornou atraente hoje em dia por seus benefícios ambientais e pode ser um potencial combustível alternativo para o futuro. Apesar da participação de mercado limitada, o biodiesel tem vários traços fortes para exercer uma influência considerável no portfólio de energia, propondo que seu uso continuará a aumentar nos próximos anos (NOR et al., 2020).

2.2 BIODIESEL NO BRASIL

O artigo. 2º da Resolução ANP N° 45 de 25/08/2014, dá uma definição do biodiesel:

O biodiesel é definido como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

Embora os estudos sobre biodiesel no Brasil venham de longa data, foi em Julho de 2003 que tiveram início os primeiros estudos concretos para a criação de uma política nacional de biodiesel. Em setembro de 2004 o governo federal lançou o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo, na etapa inicial, de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira, com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional (APROBIO, 2016).

Em 2005, no dia 13 de janeiro, foi publicada a lei nº 11.097, que tornou obrigatória a inserção do biodiesel na matriz energética brasileira, ampliando a competência da ANP para Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Desde o dia 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter 5% de biodiesel (B5). A mistura foi estabelecida pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) a partir da Resolução nº 6/2009, publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009. Atualmente a quantidade obrigatória de biodiesel no diesel é de 12% (ANP, 2020).

No dia 08 de Outubro de 2020, foi publicada no Diário Oficial da União uma resolução da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que autorizou a redução do percentual de mistura mínima obrigatória do biodiesel ao diesel comercializado no

país, de 12% para 11%. Com validade no período de 1º de novembro a 31 de dezembro do corrente ano, o objetivo da redução temporária foi de garantir o abastecimento interno de diesel B (o diesel já misturado com biodiesel).

Dados apresentados pela relatório final do Balanço Energético Nacional (BEN) de 2020, com base nos dados de 2019, apontam que foram produzidos 5,9 bilhões (m³) de biosiedel B100 no Brasil (Figura 2) , o que representa um aumento de 10% em relação a 2018. As regiões Centro-Oeste e Sul produziram 82% de todo o biodiesel do país em 2019, seguidos das regiões Nordeste e Sudeste com 8% e a região Norte com 2%.

Azêvedo (2017) reporta que a heterogeneidade restringindo-se praticamente às regiões do Sul e Centro-Oeste deve-se principalmente ao forte crescimento das monoculturas de oleaginosas e dos frigoríficos, fortemente presentes naquelas regiões do Brasil.

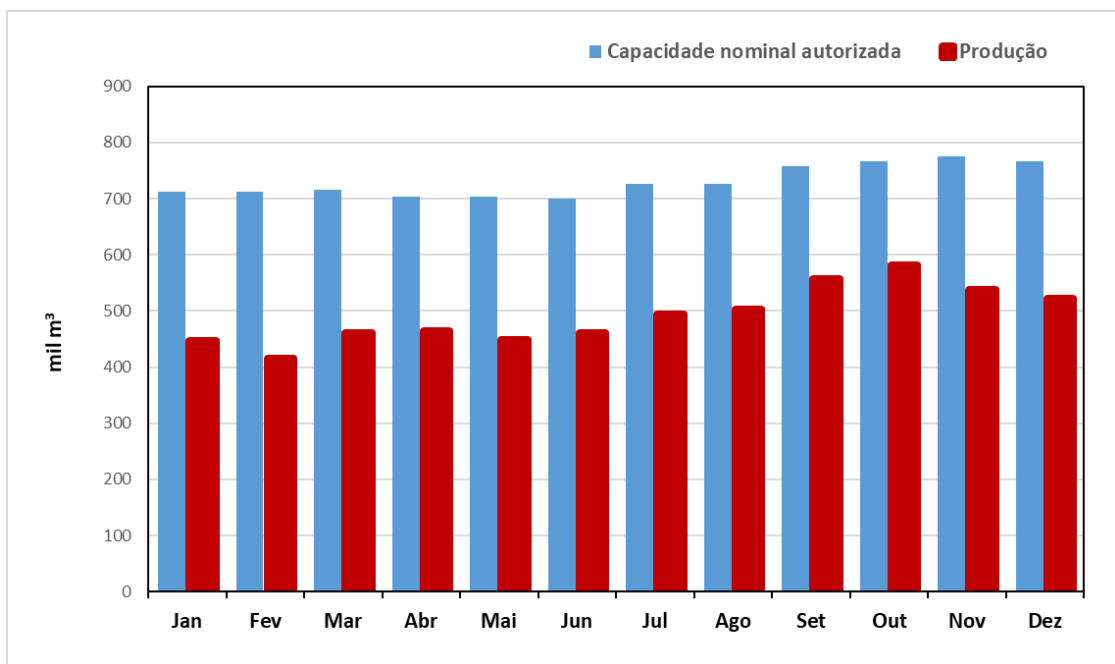


Figura 2. Evolução mensal da produção x capacidade nominal autorizada pela ANP no país em 2019.

Fonte: ANP (2019).

Em 2020, apesar do ano atípico em decorrência da pandemia do Sars-Cov-2, o Brasil registrou duas vezes recorde na produção mensal de biodiesel. No mês de Julho o volume produzido foi de 602.024 m³. No mês de Agosto bateu novo recorde e o volume produzido foi de 623.178 m³. São os dois maiores patamares alcançados desde 2005. Até o mês de Setembro, foram produzidos 4.769.643 m³ de biodiesel no país, conforme ilustra a Figura 3.

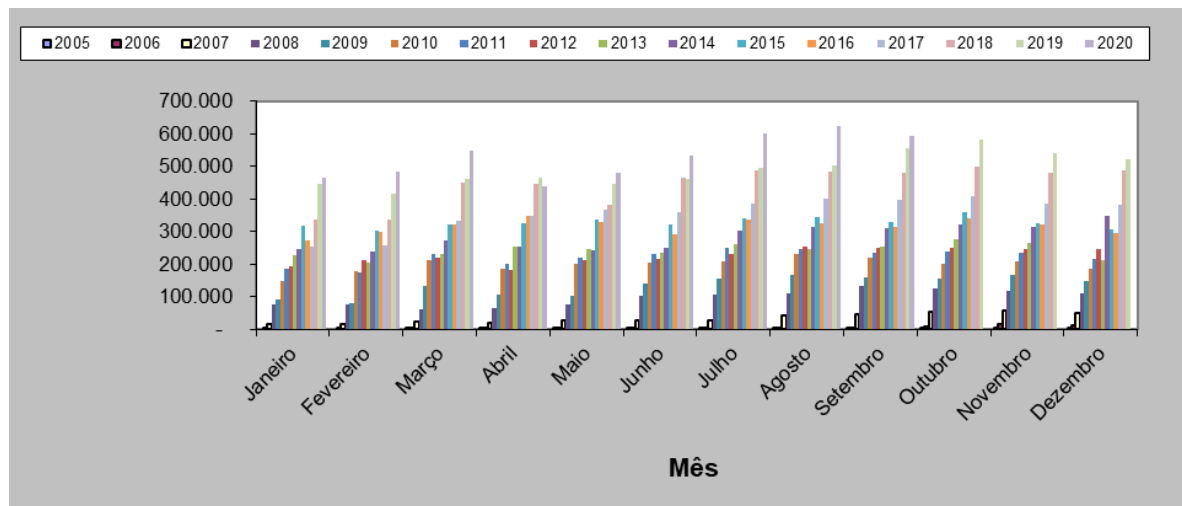


Figura 3. Produção nacional de Biodiesel entre 2005-2020.

Fonte: ANP, 2020.

Em virtude do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), iniciado em 2005, já foram produzidos, até Setembro de 2020, mais de 45,3 bilhões de litros deste biocombustível. Comparativamente, o Brasil vem mantendo sua posição de segundo maior produtor e consumidor de biodiesel no ranking internacional, antecedido pelos EUA, e sucedido pela Alemanha e Argentina (MME, 2017).

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS

Na produção de biodiesel, o principal obstáculo é o custo da matéria-prima, cerca de 60-70% do custo de produção, subseqüentemente, a segunda grande expansão financeira é o custo do processo (cerca de 20–25%) e o tempo de reação (SINGH et al., 2021).

Uma ampla gama de matérias-primas como fontes de óleo comestível e não comestível, incluindo óleo de palma, óleo de jatropha, óleo de mostarda, óleo de folha de beleza, óleo de microalga, óleo de semente de borracha, óleo de mahua, gorduras animais, óleo de cozinha residual podem ser usados para a produção de biodiesel.

Dentre as principais fontes de biomassa utilizadas no país, Moreira (2016) destaca os óleos vegetais, devido a sua grande diversidade de cultura de oleaginosas juntamente com uma localização geográfica favorável para produção, porém o aproveitamento adequado das potencialidades regionais é o maior desafio das indústrias de biodiesel (LIRA, 2018).

De acordo com Azêvedo (2017), geralmente, a matéria-prima utilizada está ligada ao potencial econômico da região, seu clima e sua vegetação, como a gordura animal e a soja presentes no sul e centro-oeste, no nordeste brasileiro oleaginosas da agricultura familiar e de clima tropical, como o pinhão manso, o algodão, o babaçu e a mamona.

A ANP (2019) aponta que embora o país possua grande diversidade de insumos graxos, as principais matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são a soja e a gordura animal, com média de 75% e 17%, respectivamente.

A fim de incentivar a agricultura familiar, o governo federal criou em 2004 o Selo Combustível Social que foi renomeado para Selo Biocombustível Social em outubro de 2020. O selo é concedido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) àqueles produtores que adquirem da agricultura familiar a matéria-prima para a produção nacional do combustível, a preços mínimos estabelecidos, e que prestam assistência e capacitação técnicas aos agricultores. Com o selo, o produtor tem acesso às alíquotas reduzidas de PIS/Pasep e COFINS, que variam de acordo com a matéria-prima adquirida e região da aquisição.

No que concerne às matérias primas, o óleo de soja permanece como a principal para a produção de biodiesel no Brasil, correspondendo $\approx 70\%$ em 2019, o que equivale a um crescimento de 7,5% comparado a 2018, permanecendo no ano de 2019 como a principal matéria-prima para obtenção de biodiesel, seguido pela gordura bovina, com 11,46%. A contribuição percentual das matérias-primas para a produção de biodiesel referente até o mês de abril de 2020, registrou que a produção de biodiesel com óleo de algodão no Brasil teve média de 1,29% , enquanto que o óleo de soja apresentou média de 70,60%. A Figura 4 apresenta os dados referentes a esse período.

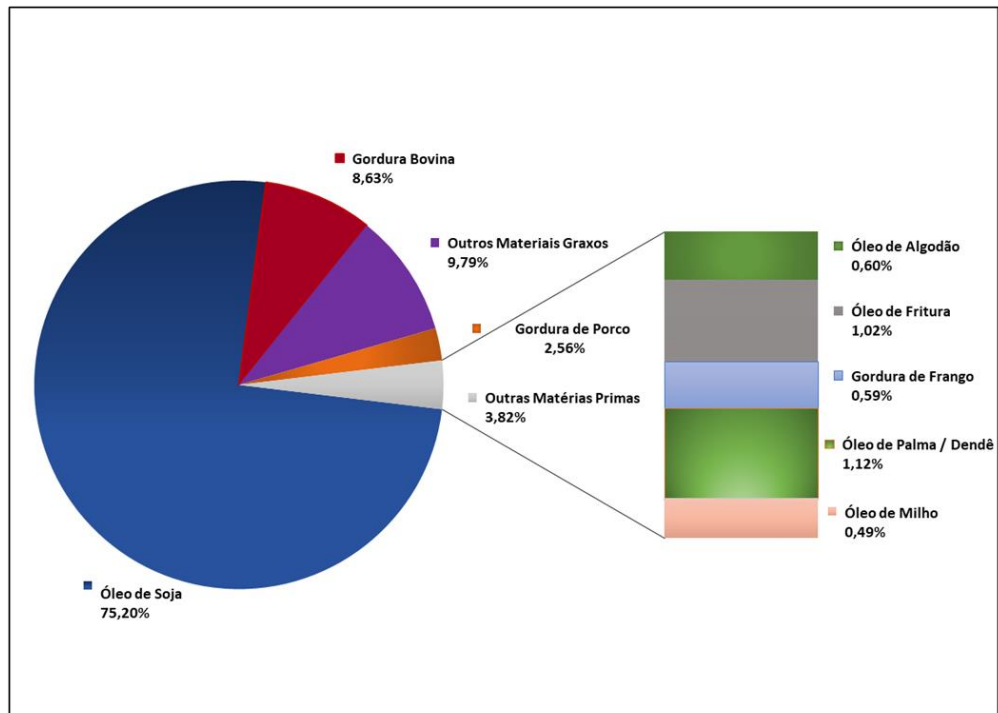


Figura 4. Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel (Abril).
Fonte: ANP (2020).

A participação predominante da soja na cadeia de produção do biodiesel está relacionada ao domínio tecnológico, à escala de produção e a logística de distribuição da cultura. Além disso, a soja é suficiente para atender a demanda por biodiesel no país, e seus preços são os mais competitivos, em comparação com outras matérias-primas (CÉSAR et al., 2019).

2.3.1 Óleo de Algodão

De acordo com Azevêdo (2017) o óleo de algodão se apresenta como uma matéria-prima viável para produção de biodiesel devido ao seu custo baixo no mercado, alta disponibilidade e pelo fato de ser considerado um subproduto. O estudo do óleo também é essencial, devido à necessidade de se buscar novas fontes de matérias-primas, visto que o óleo de soja ocupa grande parte da demanda nacional.

O algodoeiro é uma das espécies cultivadas mais antigas e está entre as culturas de fibra de maior importância no mundo. A espécie mais cultivada no mundo e no Brasil é identificada taxonomicamente como *Gossypium hirsutum L. var. hirsutum*, conhecida como algodão

herbáceo, pertencente à família das malváceas; é referida também como algodão de fibra média (RAPHAEL et al., 2019).

Ainda de acordo com Raphael et al. (2019), o algodoeiro é a planta fibrosa mais cultivada no mundo e proporciona uma parte significativa de toda a fibra destinada à indústria têxtil; ao mesmo tempo, sua semente, rica em óleo e proteínas, é também aproveitada para o consumo humano e animal. Atualmente, estima-se que a produção de pluma de algodão no mundo seja de aproximadamente 26 milhões de toneladas (USDA, 2019).

O Brasil tem-se destacado na produção de algodão mundial a partir do fim do último século, quando a cultura passou a ter importância nas grandes áreas agrícolas do Cerrado; a cotonicultura brasileira tornou-se conhecida por ser muito tecnicizada e produtiva, especialmente para sistemas de produção não irrigados (RAPHAEL et al., 2019).

Em território nacional, o cultivo do algodoeiro ocupa uma área superior a um milhão de hectares, destacando-se como os maiores produtores dessa malvacea os estados do Mato Grosso, Bahia e Goiás (SEVERINO et al., 2019).

Em 2020, o Brasil exportou cerca de 2,12 milhões de toneladas de algodão em pluma, 31,7% acima do volume de 2019, de acordo com dados do Ministério da Economia. De janeiro até novembro de 2020, os principais destinos do algodão exportado pelo Brasil foram China (representando 29% do total), Vietnã (17%), Paquistão (12%), Turquia (12%), Bangladesh (10%) e Indonésia (10%) (CONAB, 2021).

A produção brasileira de algodão no ciclo 2019/20 foi estimada em 3 milhões de toneladas, alcançando um recorde na série histórica e permitindo ao Brasil ampliar a oferta do produto no mercado internacional. Conforme o 4º levantamento da safra 20/21 realizado pela Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), estima-se que o Brasil terá uma redução de 8,8% de hectares plantados em relação ao período anterior, fruto da retração do mercado ocorrida durante a pandemia do Sars-Cov-2.

O cultivo do algodão é direcionado principalmente para produção da fibra, que possui inúmeras aplicações industriais. Após a remoção da pluma (processo de beneficiamento), a semente do algodão, popularmente denominada de “caroço do algodão”, é aberta, liberando o grão, que é prensado para a extração do óleo, que serve de matéria-prima para a indústria de óleos e gorduras. A torta e o farelo, obtidos do processamento do caroço, são utilizados como complementação de rações balanceadas.

Segundo Primaz (2018) o óleo obtido é de coloração escura, provocada pela formação de derivados e complexos do gossipol (pigmento polifenólico de coloração amarelada, cuja fórmula química é $C_{30}H_{30}O_8$), com substâncias que o acompanham no interior das glândulas, onde pelo menos 15% são de natureza fenólica e alcalóide. Com o gossipol são encontradas em média quinze outras substâncias coloridas no algodão, que pigmentam em alaranjado, azul e verde. A presença desses compostos, que são tóxicos, leva à necessidade de realizar o refinamento do óleo para eliminação através do calor, pois uma vez que os mesmos são termolábeis, durante o refino são degradados (PRIMAZ, 2018).

Os principais componentes do óleo de algodão são: ácido linoleico (46,7%-58,2%) e palmítico (21,4%-26,4%) em maior porcentagem, seguidos por ácido oleico (14,7%-21,7%) e esteárico (2,1%-3,3%), de acordo com o Codex Alimentarius (FAO; WHO, 2015). O pé de algodoeiro está ilustrado na Figura 5.



Figura 5. Algodoeiro (*G. hirsutum L.*) em fase de colheita.

Fonte: Raphael et al. (2019).

Tendo em vista o crescimento do mercado consumidor e o vasto espaço para crescer mais, impulsionado pela obrigatoriedade de adição de biodiesel no diesel, o óleo de algodão mostra-se uma promissora matéria-prima e essa diversificação de matéria-prima também assume o papel de expandir o alcance da cadeia produtiva de biodiesel no país.

2.3.2 Óleo de Cártamo

Diante da atual política social que visa buscar fontes alternativas de energia renovável, as culturas de oleaginosas apresentam uma grande importância no cenário relacionado a biocombustíveis. Visando ampliar estas fontes, diversas espécies de oleaginosas estão sendo estudadas e implantadas no Brasil, culturas como canola (*Brassica napus L.*), cártamo (*Carthamus tinctorius L.*) e crambe (*Crambe hispânica L.*). Estas espécies se destacam por apresentar altos teores de óleo, sendo este de alta qualidade tanto industrial quanto alimentícia. (MACEDO, 2018)

A cultura de cártamo (*Carthamus tinctorius L.*), também conhecido como açafreão bastardo é pertencente à família das Asteraceae, que possui brácteas incólucras externas verdes e receptáculo floral com escamas densas. É de origem asiática, sendo utilizada desde a antiguidade para tingimento de tecidos, ao qual se é extraído um corante vermelho.

É uma cultura anual, com ciclo vegetativo variando entre 130 a 150 dias, podendo vir a ser cultivada no período de safrinha e pode ser uma opção para as regiões mais secas do território brasileiro, por suportar altas temperaturas e solos salinos (MATOS e CARNEIRO, 2019). É uma planta oleaginosa, cultivada como um produto comercial em vários países em todo o mundo (BIDGOLY et al., 2018).

Um dos maiores desafios para expansão dessa oleaginosa está na falta de pesquisas para popularizar o seu cultivo mundialmente. Apesar das dificuldades, o cártamo é cultivado em vários países (PAVITHRA et al., 2016).

Segundo dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations - FAOSTAT* (2018), o cártamo é cultivado em vários países no mundo, porém os destaques para produção e área de cultivo são a Argentina, Austrália, China, Etiópia, Índia, Irã, Cazaquistão, Quirguistão, México, Rússia, Espanha, Turquia, Tanzânia, Estados Unidos e Uzbequistão (SILVA, 2019).

Atualmente a cultura do cártamo tem chamado atenção de pesquisadores e de indústrias. Destaca-se pelas várias possibilidades de uso com suas características produtivas, mostrando-se de excelente qualidade para as indústrias de óleos, indústrias medicinais; têxtil, e ultimamente para fins de produção de biocombustíveis (SILVEIRA et al., 2017).

Ainda de acordo com Silveira et al. (2017) o uso da biomassa do cártamo também é um produto bastante estimado para produtores na alimentação animal, pois pode ser utilizado em

três formas: feno, silagem e consumo natural, sem perder suas características nutricionais e químicas independente do processo realizado.

No que tange aos grupos químicos o cártamo contém óleos, proteínas, minerais, compostos fenólicos, flavonoides, alcaloides, ácidos carboxílicos, polissacáridos, esteróides e quinonas esses compostos têm diversas funções farmacológicas como ação na circulação, como anticoagulante, auxílio no sistema reprodutivo e gastrointestinal, antioxidante dentre outros efeitos (AL-SNAFI, 2015).

De acordo com a professora Juliana Espada Lichston, da UFRN, em pesquisa, obteve em média a produtividade de 6 toneladas/hectare de sementes de cártamo, o dobro da produção média de soja, que é de 3 toneladas/ha. Além disso, a quantidade de óleo no interior da semente do cártamo chega a 45%, enquanto na semente da soja é de 18% (FAPESQ/PB, 2019).

O cártamo produz grãos ricos em óleo (23 à 41%), que em sua maior parte é composto por ácido linoleico (72 à 84%) e oleico (8 à 18%) (AL SURMI et al., 2016; KHALID et al., 2017).

Ainda de acordo com a professora Juliana Espada Lichston, o cártamo tem despontado como uma oleaginosa potencial para desenvolvimento e crescimento no semiárido nordestino, podendo gerar lucros para os agricultores da região e ajudar também na recomposição de áreas em processo de desertificação (FAPESQ/PB, 2019).

As pesquisas apontam o cártamo (Figura 6) como uma cultura promissora, visto que tem capacidade de tolerar déficit hídrico e com alto potencial de produção de óleo, o que a torna uma boa opção de cultura para o Brasil, principalmente para a região Nordeste, que possui localização privilegiada, com alta incidência de energia solar e constante ao longo do ano todo.



Figura 6. Planta de cártamo (*Carthamus trinatorius L.*)

Fonte: FAPESQ/PB (2020).

Neste contexto a cultura do cártamo surge como uma alternativa para utilização em rotação de culturas. É uma cultura de inverno já difundida em diversos países ao redor do mundo, utilizada muito além do uso para extração de óleo. As características de rusticidade e adaptação à diversas condições edafoclimáticas faz desta uma opção para utilização no período entressafra (COSTA, 2020).

2.4 SÍNTESE DO BIODIESEL

Em decorrência da alta viscosidade dos óleos vegetais e gorduras em comparação do diesel, as principais rotas de produção deverão ser aquelas que promovam alterações químicas de modo que a viscosidade diminua e seja possível a aplicação do biodiesel sem alterar o motor. Dentre os diversos métodos para produção de biodiesel, o método de transesterificação é o meio mais utilizado.

A produção de biodiesel, por meio da transesterificação, tem vantagens particulares em relação a outros processos: (1) as condições da reação são moderadas, (2) o processo é ecológico (3) uma grande variedade de matérias-primas pode ser processada por essa técnica (ADEWALE et al., 2015).

E ocorre mediante uma reação de triacilgliceróis contidos nos óleos vegetais ou gorduras, a um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisadores homogêneos

ou heterogêneos. Para cada mol de triacilglicerídeo usado são formados três mols de ésteres e um de glicerol. Sendo o álcool adicionado em excesso a fim de permitir a formação de uma fase separada de glicerol e deslocar o equilíbrio para um máximo rendimento de biodiesel, devido ao caráter reversível da reação. A Figura 7 ilustra a reação geral de alcoólise de triacilglicerídeos.

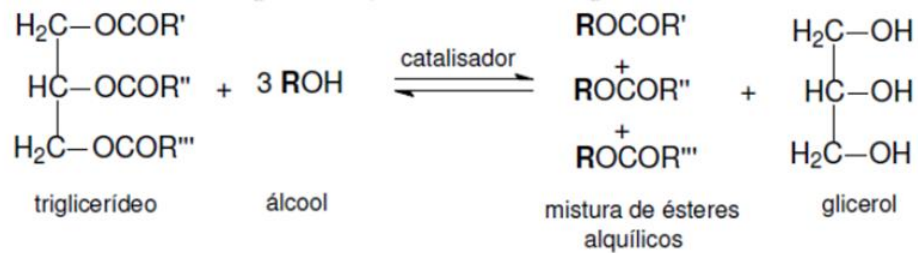


Figura 7. Reação geral de alcoólise de triacilglicerídeos.

Fonte: Garcia (2006).

Como mostra o mecanismo de transesterificação heterogênea na Figura 7, a reação inicia ocorrendo a adsorção no sítio do catalisador pela molécula nos sítios ativos, onde ocorre a ativação da carbonila do triglicerídeo, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico pelo álcool. Dessa interação, gera-se um intermediário tetraédrico que devido efeito do prototropismo intermolecular (rearranjando intermolecular de hidrogênio), formando o diglicerídeo, regenerando a espécie ativa que reage com uma segunda molécula de álcool, iniciando um novo ciclo catalítico. Esses mesmos mecanismos acontecem com os diglicerídeos e monoglicerídeos que são convertidos em ésteres e glicerol e a regeneração do catalisador (GARCIA, 2006 e PEREIRA, 2010).

Na interação do catalisador com o álcool, ocorre um processo de substituição acídica nucleofílica, onde as moléculas de triglicérides são convertidas em ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol bruto (Figura 8) (ZOREL, 2019).

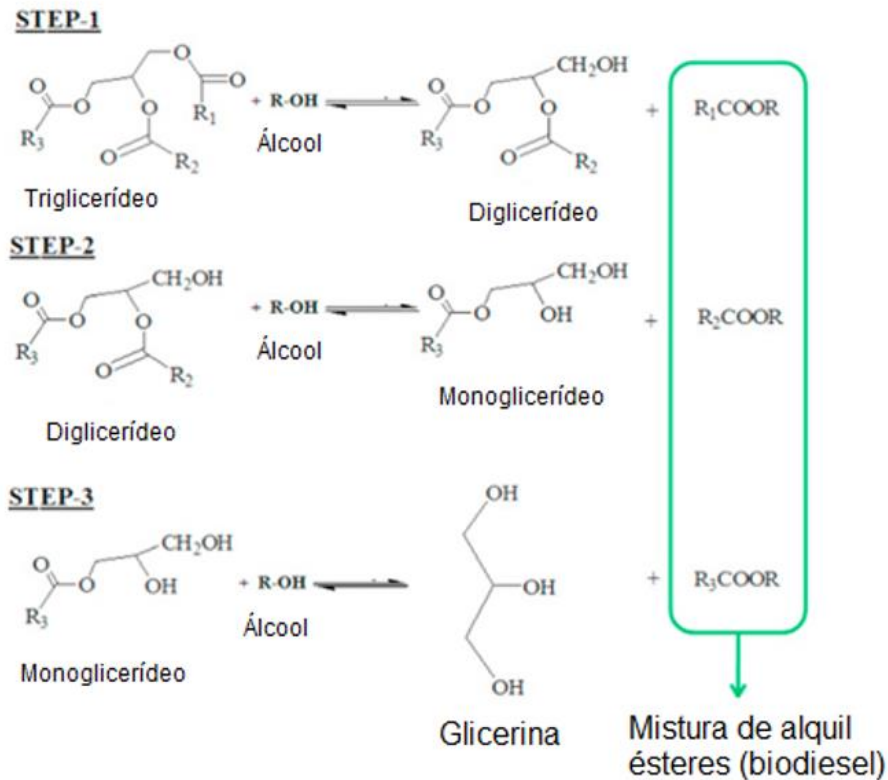


Figura 8. Mecanismo reacional das etapas da reação de transesterificação.

Fonte: Garcia (2006).

Rangel (2020) destaca que um dos maiores desafios associado à produção de biodiesel é a sua rápida oxidação. Durante o processo de oxidação, o biodiesel quebra as cadeias dos ácidos graxos, formando compostos indesejáveis. Yuan et al. (2017) relatam que os produtos resultantes do processo de oxidação deterioram a qualidade do combustível, o que pode causar obstrução do injetor e filtro de combustível, formação de depósitos em vários componentes do sistema de combustível e consequentemente prejudicando catastroficamente o desempenho do motor.

Alguns fatores contribuem de modo relevante ao processo de produção, podendo aumentar ou diminuir as conversões, fatores como a temperatura, a duração da reação, a agitação da mistura, tipo e proporção de álcool na mistura e catalisador. Em destaque, a presença de catalisadores é essencial no processo a fim de aumentar a velocidade e o rendimento da reação de transesterificação. Risso (2019) expõe que o uso de catalisador, seja ele

homogêneo ou heterogêneo, não altera o equilíbrio químico determinado pela termodinâmica, mas acelera a taxa de aproximação ao equilíbrio.

2.4.1 Catálise Heterogênea

Como apontado na seção anterior, o catalisador exerce a função de promover a solubilização do álcool em óleo ou em gordura, conseqüentemente, aumenta a velocidade de reação. Em decorrência disto, muitos estudos vêm sendo elaborados utilizando a reação de transesterificação através da catálise homogênea ou heterogênea.

Em escala industrial utiliza-se comumente a catálise homogênea básica, uma vez que o processo é mais rápido, menos agressivo e requer temperaturas mais amenas. Embora a alcóolise utilizando catalisadores básicos alcance altos níveis de conversão em curto espaço de tempo, alguns problemas são inerentes a este tipo de catalisador.

No entanto, a transesterificação catalisada homogênea tem limitações, como o complicado processo de purificação, geração de água residual durante a lavagem do biodiesel, não reutilização do catalisador líquido e alto custo de produção. Em contraste, um processo de transesterificação catalisado heterogêneo pode fornecer soluções para todas essas ameaças, reduzindo assim o custo geral de produção de biodiesel (YUSUFF et al., 2021).

Isso ocorre porque, com um catalisador sólido, a purificação do produto é fácil, a lavagem do biodiesel bruto não é necessária e a reutilização do catalisador é sustentável (YUSUFF et al., 2019). A principal desvantagem da utilização de catalisadores heterogêneos residem na tendência de o sólido formar uma mistura trifásica com o óleo e o álcool (GUIMARÃES, 2019).

A fim de corroborar com as características apontadas, na Tabela 1 estão apresentadas as principais características entre a catálise homogênea e heterogênea para a produção de biodiesel.

Tabela 1- Comparação entre as catálises homogênea e heterogênea.

Tecnologia	Características
Transesterificação com catálise homogênea	<ul style="list-style-type: none"> • Básica: requer matéria-prima com baixo teor de ácidos graxos livres e água. • Ácida: insensível ao teor de ácidos graxos livres e de água na matéria-prima. • Altas taxas de reação com altos rendimentos em éster (>96%) (Básica). • Reação ocorre em condições brandas. • Exige etapas para separação e purificação dos produtos com geração de efluentes que necessitam tratamento. • Excesso de metanol deve ser recuperado e reutilizado. • Corrosão (Ácida).
Transesterificação com catálise heterogênea	<ul style="list-style-type: none"> • Básica: requer matéria-prima com baixo teor de AGL e água. • Ácida: insensível ao teor de ácidos graxos livres e de água na matéria, maiores razões álcool/óleo, alta concentração de catalisador e maiores temperaturas. • Relativamente fácil a separação do catalisador dos produtos e purificação dos produtos.

- Menor quantidade de equipamentos quando comparada com a catálise homogênea.
- Presença de água pode contribuir para a desativação do catalisador/possibilidade de lixiviação das espécies ativas.
- Não corrosivo.
- Mínima geração de efluentes.
- Excesso de metanol deve ser recuperado e reutilizado (demanda energia).
- Catalisador pode ser reutilizado e regenerado.

Fonte: Adaptado de Suarez et al. (2016).

O principal empecilho na aplicação da transesterificação com catálise básica heterogênea é o processo de ativação do catalisador que envolve a calcinação do mesmo em altas temperaturas, além disso, reações entre o catalisador e o glicerol formado geram subprodutos indesejados como digliceróxido de cálcio e embora a atividade catalítica seja boa, a taxa de reação é mais lenta em comparação com a de catalisadores básicos homogêneos (FAROBIE et al., 2017).

Os catalisadores heterogêneos podem ser agrupados em caráter ácido e caráter básico. Dantas (2017) afirma que os catalisadores heterogêneos apresentam características físicas e químicas, como sítios ácidos e básicos, de Lewis e Brønsted e área superficial favorável para a execução das reações de conversão em biodiesel.

Guimarães (2019) aponta que a maior parte desses catalisadores básicos são bases ou óxidos básicos revestidos em uma área de grande superfície sendo os mais comuns as zeólitas básicas, óxidos de metais alcalino-terrosos e hidrotalcitas. Os óxidos metálicos são o grupo de catalisadores mais utilizados. Ainda de acordo com Guimarães (2019) os óxidos metálicos como os óxidos de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) são baratos, fáceis de serem encontrados e possuem atividades catalíticas relativamente altas.

O óxido de cálcio tem atraído este interesse como catalisador das reações de formação do biodiesel devido ao fato de que apresenta menor toxicidade, baixa solubilidade em metanol, alta atividade catalítica, baixo custo já que são derivados de recursos naturais e resíduos, facilidade de separação após as reações e ainda pode ser utilizada condições brandas para produção do biodiesel (FAROOQ et al., 2018).

O óxido de cálcio pode ser obtido a partir da calcita e dos resíduos biológicos: como ossos de galinha, cascas de ovo, cascas de ovo de avestruz, cascas de ovo de caramujo, cascas de ostra e outros ossos de animais. Cascas de ovo (especialmente cascas de ovo de galinha) são resíduos biodegradáveis prontamente disponíveis, possuindo cerca de 90% de CaCO_3 e a capacidade de formar uma nanoestrutura porosa (PANDIT et al., 2017).

Com base em seu alto nível de atividade, disponibilidade e baixo custo, o catalisador heterogêneo (CaO) é um dos fortes sistemas catalisadores para a produção de biodiesel (NIRAJ et al., 2021).

2.5 CASCA DO OVO DE GALINHA

A casca do ovo de galinha é uma biocerâmica natural e porosa, resultado de uma deposição sequencial de diferentes camadas em torno da albumina, que ocorre no istmo e no útero da galinha. Uma estrutura policristalina perfeitamente ordenada é encontrada em toda a casca calcinada (NYS; GAUTRON, 2007 apud LACA, 2017).

Cordeiro e Hincke (2016) apud Luna (2018) descrevem a estrutura do ovo sendo constituída por fibras organizadas em camadas com diferentes dimensões que variam de 0,1 a 3 μm para membrana interior e de 1 a 7 μm para a membrana exterior e camada limitante. As fibras são interligadas entre si como um acolchoado, e o espaço fechado entre elas fica cheio de líquido sob pressão. A estrutura da casca de ovo é uma camada protetora que auxilia na proteção dos embriões em desenvolvimento, desempenha um papel fundamental na troca de gases, além de fornecer cálcio para o desenvolvimento através do escudo de dissolução a partir do corpo de reserva de cálcio localizado na base de cada cone mamilar.

Segundo Rodrigues e Ávila (2017) é constituída tanto por substâncias orgânicas quanto por inorgânicas. Possui uma película interna originada a partir de glicoproteínas, mucoproteínas, colágeno e mucopolissacarídeos; enquanto sua porção inorgânica é composta por carbonato de cálcio (CaCO_3), carbonato de magnésio (MgCO_3) e fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Em seu estudo, os autores constataram que o CaCO_3 é o principal componente da

casca de ovo, podendo ser utilizado pelas atividades industriais, sendo considerado uma importância matéria prima no setor da construção civil, bem como na produção de papel.

Quanto a sua composição mineral, observa-se que o Cálcio (Ca) é o elemento mais abundante na casca de ovo, podendo outros serem identificados em menores concentrações como o magnésio (Mg), estrôncio (Sr), ferro (Fe) e selênio (Se). O Ca encontrado neste subproduto apresenta alta biodisponibilidade, sendo verificada e animais e em humanos (MILBRADT et al., 2015).

As cascas de ovos consistem em aproximadamente 94% carbonato de cálcio, 1% carbonato de magnésio, 1% fosfato de cálcio e 4% de matéria orgânica (ABDULLAH, 2017). Na Figura 9 está ilustrado a anatomia de um ovo.

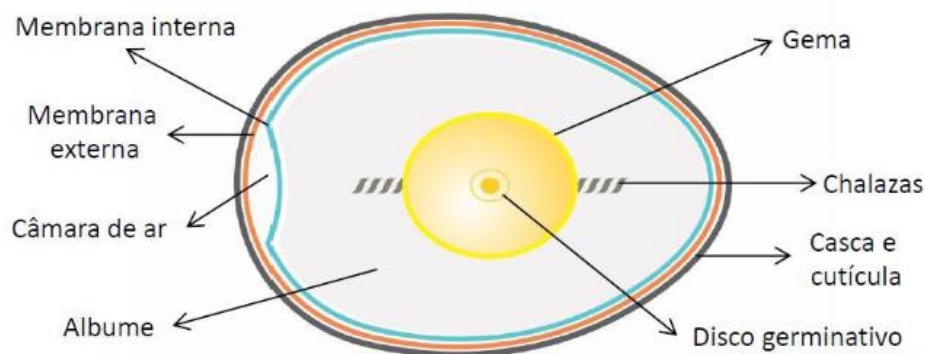


Figura 9. Desenho esquemático de um ovo.

Fonte: Barbosa (2011).

De acordo com Neves (2005) a casca do ovo consiste de várias camadas mutuamente entrelaçadas de CaCO_3 , definidas como:

- Interna - camada mamilar (~100 μm) cresce na membrana externa do ovo e cria base na qual a camada esponjosa, parte mais espessa da casca do ovo (~200 μm), se constitui.
- Superior – camada vertical compacta (~5-8 μm) coberta pela cutícula orgânica (fina película) que é formada por uma camada proteica que serve como agente impermeabilizante e como uma barreira anti-bacteriana e mata-fungos.

A estrutura típica da casca de ovo está representada na Figura 10.

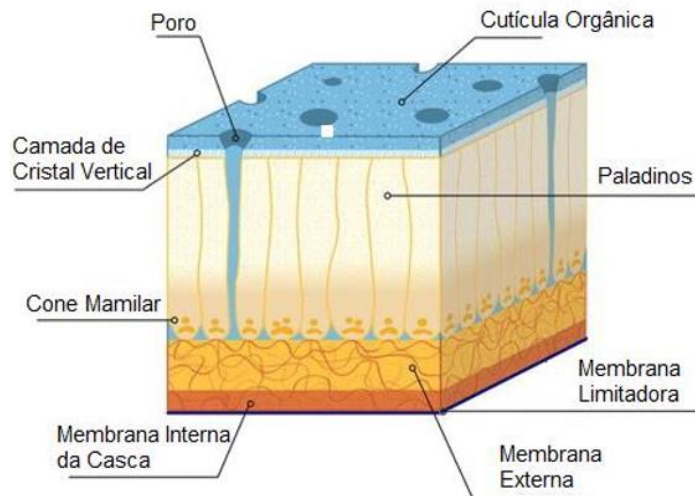


Figura 10. Estrutura típica da casca de ovo.

Fonte: Adaptado de Camaratta et al. (2013) apud Luna (2018).

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), em 2019, o país produziu cerca de 49,055 bilhões de unidades, correspondendo a um aumento de 10,26% em relação à 2018. O volume exportado atingiu 7,698 mil toneladas. Ainda com base nos dados apresentados pela EMBRAPA, em 2019 o consumo interno atingiu 230 ovos per capita.

Com base nos dados do IBGE, a produção de ovos de galinha no Brasil foi de 1,011,273 milhões de dúzias no 3º trimestre de 2020, 3,8% maior que o registrado no 3º trimestre de 2019. A variação na produção nacional de ovos entre 2010 e 2019 pode ser observada na Figura 11.

PRODUÇÃO DE OVOS NO BRASIL - 2019

Embrapa

*Em milhões de dúzias e variação entre 2000 e 2019, por regiões
*Fonte: IBGE

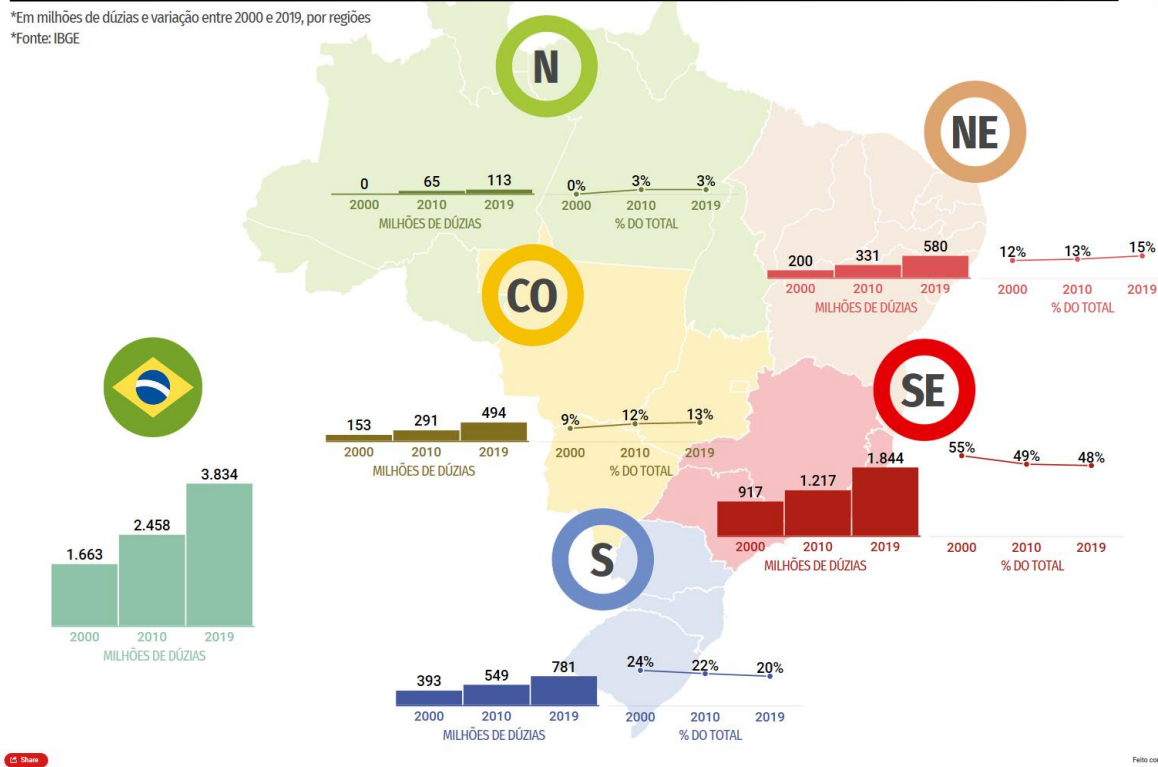


Figura 11. Produção nacional de ovos, variação 2010-2019 por região.

Fonte: IBGE (2020).

Ovos de galinha estão entre os alimentos favoritos do mundo. O consumo de ovos resulta na geração de uma enorme quantidade de cascas de ovos como produto residual que necessita ser descartada, provocando um agravante problema ambiental. Para reduzir o impacto ambiental, tentativas têm sido realizadas no intuito de encontrar possíveis aplicações em diferentes áreas (NAGABHUSHANA et al., 2016).

Em muitos países, a maioria desse rejeito sólido é descartada principalmente em aterros sem qualquer tratamento, causando elevados custos financeiros e impactos ambientais. Os aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos normalmente se recusam a aceitar resíduos de cascas de ovos, devido a sua membrana protéica (LEITE et al., 2016). Castro e Barañano (2018) reportam que a casca de ovo ainda é um resíduo orgânico pouco valorizado, uma matéria prima natural, abundante, não tóxica e que apresenta elevado potencial econômico.

A busca por novos compostos oriundos de materiais residuais como a casca do ovo tem se mostrado essencial para a promoção da valorização do resíduo produzido, possibilitando a

minimização de impactos ambientais. Neste sentido, a casca do ovo tem sido citada como importante material adsorvente nos processos industriais. Espinosa et al. (2015) descreveu que este subproduto é um material de baixo custo, apresentando bons resultados semelhantes à do carvão, superiores a 89%, principalmente quando se adota o carbonato de cálcio de maneira isolada.

O cálcio tem uma grande importância na casca do ovo e por esse motivo deve estar em níveis corretos, pois quando este estiver em níveis elevados pode provocar a indisponibilidade de outros minerais, como por exemplo o fósforo que é também é um elemento químico muito abundante no organismo animal, e que está envolvido no processo de armazenamento e transferência de energia em compostos fosforilados da glicose e seus derivados (CARVALHO, 2017).

2.5.1 Catalisador: Óxido de Cálcio da Casca de Ovo

O óxido de cálcio, também conhecido como cal, é um sólido branco ou branco acinzentado, que comumente pode ser derivado do carbonato de cálcio (CaCO_3), nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2019).

De acordo com Lino (2019) entre os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, o óxido de cálcio é um dos sólidos que tem apresentado maior atividade de transesterificação, por ser de baixo custo, facilmente disponível, não corrosivo, ecologicamente vantajoso, fácil de manusear, com baixa solubilidade e alta basicidade, que pode ser regenerado e reutilizado, tornando-se um dos catalisadores sólidos mais utilizados e eficientes na reação de transesterificação de diferentes matérias primas para obtenção de biodiesel.

É amplamente utilizado devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade e alta capacidade de regeneração, podendo atuar como suporte do catalisador devido à sua alta área superficial e alta porosidade (AJALA et al., 2020). É atóxico, altamente básico e promove um alto rendimento (MARWAHA et al., 2018).

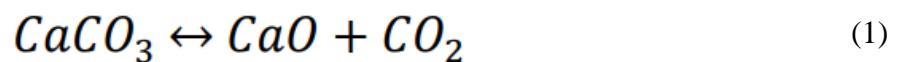
Em decorrência desses fatores, vários pesquisadores reportam o uso do óxido de cálcio como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel. Cordeiro (2019) reporta que os catalisadores derivados de óxido de cálcio têm atraído grandes interesses, não só por causa da sua alta atividade, mas também pelo baixo custo durante o processo de preparação do catalisador.

A eficiência e eficácia do óxido de cálcio como catalisador podem ser atribuídas às suas características particulares, como basicidade forte, síntese fácil, vantagens econômicas e disponíveis em recursos naturais, como casca de ovo, casca de caracol, osso de galinha, casca de caranguejo e casca de ostra (BORAH et al., 2019). Entretanto, ainda existem muitos parâmetros e situações a serem estudados e pesquisados.

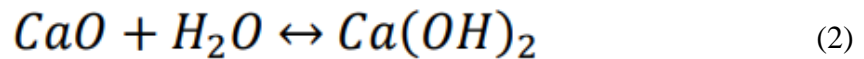
Entre os recursos de biomassa e resíduos, o CaO derivado de uma casca de ovo residual pode impulsionar a oportunidade para a sociedade de bioeconomia porque uma casca de ovo é composta por cerca de 96% de carbonato de cálcio, 1% de carbonato de magnésio, 1% de fosfato de cálcio, materiais orgânicos (principalmente proteínas) e água (NGAOSUWAN et al., 2021).

Al-Ghouti et al. (2018) referem-se à obtenção de óxido de cálcio da casca do ovo de galinha, a partir do método de calcinação, que consiste em um tratamento térmico em elevada temperatura, onde ocorre a conversão do carbonato de cálcio (CaCO_3), componente pouco ativo, em óxido de cálcio (CaO). A calcinação altera a composição e a estrutura do material com a conversão supracitada, contribuindo para homogeneizar as propriedades texturais do catalisador, originando uma estrutura macroporosa homogênea e alta área superficial (LACA et al., 2017).

Após a calcinação da casca do ovo, o CaCO_3 converte-se em CaO, porém em temperatura ambiente, o CaO absorverá espontaneamente o dióxido de carbono da atmosfera, revertendo a reação (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2019) conforme a Equação (1):



O óxido de cálcio é facilmente envenenado pela umidade e pelo CO_2 do ar (GRANADOS et al., 2007), o que é uma característica negativa para sua possível aplicação em nível industrial. O manuseio de catalisadores em uma atmosfera controlada é caro e trabalhoso (DIAS et al., 2021). Convertendo-se em hidróxido de cálcio e liberando calor no processo, conforme a Equação (2):



De acordo com Raheem et al. (2019) a casca de ovo possui uma estrutura macroporosa e arranjo de cristais irregular, onde, após a calcinação, transforma-se em um arranjo mais angular e cuboide. Signh et al. (2019) reportam que a exposição das cascas a temperatura mais alta resulta em cristais menores de grãos, devido ao fato de que o aumento da temperatura durante a síntese leva à rápida redução dos íons Ca^+ e subsequente nucleação homogênea dos núcleos de cálcio permitindo a formação de nanopartículas de óxido de cálcio com tamanho menor.

O processo de obtenção do óxido de cálcio da casca de galinha, tem início com a etapa de lavagem das cascas de ovos. O objetivo desta etapa inicial é a remoção das impurezas e da membrana presente na casca de ovo. A lavagem pode ser realizada com água destilada (RAHMAN et al., 2018), (GOLI et al., 2018), (BORAH et al., 2019), (PAVALOVIC et al., 2020; AHMAD et al., 2020), (FOROUTAN et al., 2020), (GOLLAKOTA et al., 2019), água deionizada (ROCHAT et al., 2017), (PANAGIOTOU et al., 2018), (KAN et al., 2020), (ADEPOJU et al., 2020) ou água corrente (VIEIRA et al., 2017). Após a lavagem, as cascas de ovos são secas em temperatura ambiente ou estufas para remover o excesso de água. Nos estudos, a temperatura de secagem em estufa foram de 100°C (PANAGIOTOU et al., 2018; MANSIR et al., 2018; ROSCHAT et al., 2017a; GOLI et al., 2018), de 105°C (FARID et al., 2020), (GOLLAKOTA et al., 2019), (FOROUTAN et al., 2020), de 110°C (AYODIJI et al., 2018; ALSOHAIMI et al., 2020; PAVALOVIC et al., 2020; LEITE et al., 2017) e de 120°C (KIRUBAKARAN et al., 2018), (PANDIT et al., 2017); (FAROQ et al., 2018; BORAH et al., 2019 e VIEIRA et al., 2017). O tempo que os autores escolheram para realizar a secagem das cascas de ovos foi de 24 h (GOLI et al., 2018; FOROUTAN et al., 2020; RAHMAN et al., 2018; PANAGIOTOU et al., 2018). Posteriormente, as cascas de ovos secas são trituradas que pode ser realizada com almofariz e pistilo (GOLI et al., 2018), moinho (SHAFIEI et al., 2019) e liquidificador (VIEIRA et al., 2017; PANDIT et al., 2017). Após a trituração, as cascas de ovos, em forma de pó fino são peneiradas.

A calcinação é a última etapa, geralmente realizada em forno mufla. A temperatura e tempo de calcinação para obtenção variou de 800 até 1100 °C, sendo que 900°C foi mais

utilizada (RAHMAN et al., 2018; BORAH et al., 2019; PANDIT et al., 2017; PAVALOVIC et al., 2020; AHMAD et al., 2020; GOLLAKOTA et al., 2019; MANSIR et al., 2018; ADEPOJU et al., 2020). A calcinação é uma etapa de bastante atenção, visto que um tempo curto e baixa temperatura provocam a formação incompleta do óxido de cálcio, evidenciada a partir da coloração branca (calcinação completa) e preta (calcinação incompleta), enquanto um longo tempo e alta temperatura provocam a sinterização das partículas de óxido de cálcio (VIRIYA-EMPIKUL et al., 2012 apud Castro e Barañano, 2018).

Alguns trabalhos relevantes encontrados na literatura especializada estão apresentados sumariamente na Tabela 2, mostrando a preparação do óxido de cálcio da casca de ovo, etapa de lavagem, condições de secagem, equipamento da trituração e condições de calcinação. Nesta Tabela, Ts é a temperatura de secagem, ts é o tempo de secagem, Tc é a temperatura de calcinação e tc é o tempo de calcinação.

Tabela 2. Descrição da síntese CaO da casca de ovo relatadas na literatura.

Lavagem	Secagem	Trituração	Calcinação	Referência
Água corrente	Ts= 120°C ts=3h	Liquidificador	Tc=850°C tc=1h30	(VIEIRA et al., 2017)
Água destilada	**	**	Tc= 900°C tc= 4h	(RAHMAN et al., 2018)
**	Ts= 110°C ts= 40m	**	Tc= 850°C ts= 4h	(AYODIJI et al., 2018)
**	Ts= 105°C ts= Noite	**	Tc= 1000°C tc= 4h	(FARID et al., 2020)
**	Ts= 120°C ts= 24h	Liquidificador	Tc= 900°C tc= 3h	(PANDIT et al., 2017)
**	Ts= 110°C ts= 2h	**	Tc= 1100°C tc= 2h	(ALSOHAIMI et al., 2020)
Água deionizada	Ts= 100°C ts= 24h	**	**	(PANAGIOTOU et al., 2018)
Água deionizada	Ts= 100°C	**	**	(ROCHAT et al., 2017a)

		ts= 6h		
Água destilada	Ts= 110°C	**	Tc= 900°C	(PAVALOVIC et al., 2020)
	ts= **		tc= 2h	
**	Ts= 120°C	**	**	(FAROQ et al., 2018)
	ts=6h			
Água destilada	Ts= 100°C	Almofariz e pistilo	**	(GOLI et al., 2018)
	ts=4h			
Água destilada	Ts= 120°C	**	Tc= 900°C	(BORAH et al., 2019)
	ts=**		tc= 3h	
**	Ts= 100°C	**	Tc= 900°C	(MANSIR et al., 2018)
	ts= 3h		tc= 4h	
Água destilada	Ts= 60°C	**	Tc= 900°C	(AHMAD et al., 2020)
	ts= **		tc= 3h	
Água destilada	Ts= 105°C	**	**	(FOROUTAN et al., 2020)
	ts= 24h			
Água deionizada	**	**	Tc= 900°C	(ADEPOJU et al., 2020)
			tc= 3h	
Água destilada	Ts= 105°C	**	Tc= 900°C	(GOLLAKOTA et al., 2019)
	ts= **		tc= 2h	
Água deionizada	**	moinho	Tc= 800°C	(SHAFIEI et al., 2019)
			tc= 4h	

Fonte: Autor (2021).

Embora muitos estudos tenham reportado o sucesso do uso de óxido de cálcio na produção de biodiesel, o material, independentemente da sua fonte de origem, tem a desvantagem que é característica dos catalisadores heterogêneos: a menor eficiência quando comparado aos homogêneos (RISSO, 2019).

Oueda et al. (2017) em uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de desativação dos catalisadores baseados em CaO ou MgO, listam as principais razões da desativação do CaO durante uma reação de transesterificação: envenenamento superficial e/ou preenchimento de

poros, lixiviação de sítios ativos e colapso estrutural. Risso (2019) aponta que a desativação mais fácil do catalisador CaO acontece pelo contato com umidade e CO₂.

3. METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais foram realizados no LaBMaQ – Laboratório de Materiais e Química Ambiental (CEAR/UFPB) e no LabSMaC – Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (UAEMa/UFCG).

3.1 EQUIPAMENTOS, MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho estão listados a seguir:

- Cascas de ovos;
- Óleo de Algodão (comercial);
- Óleo de cártamo para fins industriais;
- Água destilada (H_2O);
- Etanol (C_2H_5OH).

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Síntese do Óxido de Cálcio (CaO)

Foram coletadas cascas de ovos provenientes do consumo residencial. Para garantir a eliminação de impurezas, as cascas foram lavadas cuidadosamente, com auxílio de uma esponja, em água corrente. Em seguida, as cascas foram secas à luz do sol durante 6 horas e logo após maceradas manualmente à fim de facilitar o processo de trituração em equipamento doméstico.

Os autores Castro e Barañano (2018) reportaram que a temperatura de $900^{\circ}C$ e o tempo de 2h foram os mais utilizados para obtenção do CaO. Em face de comparação, à amostra obtida foi inserida em cadinhos e calcinada em forno mufla, a partir de quatro diferentes temperaturas, a saber, à 600 , 700 , 800 e $900^{\circ}C$, em tempo fixo de 2 horas.

Então, pesou-se uma quantidade das cascas já trituradas, dividiu-as em cadinhos de porcelana e levou-as para calcinar em um forno tipo mufla, nas condições descritas na Tabela 3, por um período de 120 minutos. Partindo da decomposição térmica do carbonato de cálcio,

gerando óxido de cálcio e dióxido de carbono. A calcinação foi realizada no LaBMaQ (CEAR/UFPB).

Tabela 3. Condições de preparação do catalisador.

Catalisador	T (°C)	t (h)
C600	600	2h
C700	700	2h
C800	800	2h
C900	900	2h

Fonte: Autor (2021).

Após o término da calcinação, a mufla foi desligada, e esperou-se o seu resfriamento até que fosse possível retirar os cadinhos com mais segurança. Logo após, o catalisador foi macerado com auxílio de almofariz e pistilo até que fosse verificado a granulometria de um pó, em seguida armazenado em um *becker* e mantido em um dessecador durante todo o tempo que antecedesse os experimentos, para evitar reação com a umidade.

A caracterização da casca de ovo calcinada foi realizada mediante análises de Difratomia de Raios X (DRX), Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR), Distribuição Granulométrica (DG), Potencial Zeta, Análise Textural (BET/BJH) e Densidade Experimental por Picnometria (DE).

3.2.2 Caracterizações do Óxido de Cálcio (CaO)

3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X se baseia na difração de radiação X pelos planos do retículo cristalino das amostras a fim de se obter informações sobre as propriedades de um determinado material como, por exemplo, determinar a estrutura, as fases cristalinas e o grau de cristalinidade dos catalisadores. Utilizou-se um difratômetro de raios X BRUKER (modelo D2 PHASER, radiação Cu-K α), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160. Para a determinação das fases presentes foi

utilizado o programa (Pmgr) da SHIMADZU com o banco de dados JCPDS. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o *software* DIFFRAC.EVA. O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d311) através da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a Equação de Scherrer (Sekar e Halliyal, 1998), utilizando o *software* DIFFRAC.EVA. A análise foi realizada no LabSMaC/UFCG.

3.2.2.2 Distribuição Granulométrica (DG)

As análises granulométricas foram realizadas na faixa de 0,3 nm a 8 µm em um analisador de nanopartículas HORIBA Scientific, modelo SZ100 series, operando na faixa de 10 a 10.000 nm. O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Para realização da análise utilizou-se 0,10 g das amostras diluídas, com 50% de sílica em solução como defloculante. A análise foi realizada no LabSMaC/UFCG.

3.2.2.3 Análise Textural (BET/BJH)

A medida de área superficial do catalisador foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio visando determinar a área superficial específica. A análise foi realizada no LabSMaC/UFCG.

3.2.2.4 Espectroscopia No Infravermelho Por Transformada De Fourier (FT-IR)

Os espectros de FTIR foram obtidos utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 da marca BRUKER, entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos materiais avaliados. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 200 cm^{-1} . A análise foi realizada no LabSMaC/UFCG.

3.2.2.5 Densidade Experimental por Picnometria à Hélio (DE)

A análise da densidade foi realizada em um equipamento Upyc 1200e v5.04 Pycnometer, da marca Quantachrome Corporation, operando com gás hélio (He). O preparo para as análises consistiu em pesagem das amostras em quantidade aproximadamente de 2,0 g e em seguida colocadas em estufa numa temperatura de 100°C por 12 horas, com a finalidade de se retirar a umidade das amostras (este procedimento é pré-requisito para não ocorrer o risco de danificar o equipamento). Posteriormente a secagem, as amostras são pesadas novamente e colocadas numa célula metálica (porta amostra) e finalmente analisadas. Durante a análise, o picnômetro realiza 10 corridas ou varreduras, de forma que se tenha a média da leitura das densidades próximas entre as 10 corridas; isto resulta numa ficha com o valor da densidade (*average density*) que servirá de estudo como valor experimental. A análise foi realizada no LabSMaC/UFCG.

3.2.3 Síntese do Biodiesel Utilizando o Óxido de Cálcio (CaO)

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borosilicato de volume útil de 100 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro glicerinado. O aquecimento e a agitação do sistema foram promovidos por uma placa modelo IKA C-MAG HS 7, e a agitação mediante uma barra magnética de aproximadamente 2,5 cm, conforme Figura 12.



Figura 12. Sistema para a produção de biodiesel.

Fonte: Autor (2021).

As reações catalíticas basearam-se em um planejamento fatorial 2^3 com 3 (três) fatores variáveis: à razão molar óleo:álcool, percentagem mássica de catalisador em relação ao peso óleo/álcool e a temperatura de reação, afim de se ter uma melhor compreensão do processo. Foram utilizados 20 g de ácido graxo (óleo de algodão) e temperatura média de 90°C . As faixas de variação estão ilustradas na Tabela 4.

Tabela 4. Faixas das variações do planejamento para os testes catalíticos.

X	-1	+1
Razão molar óleo: álcool (x1)	1:9	1:12
% Catalisador (x2)	5%	7%
Tempo de reação (x3)	1h	2h

Fonte: Autor (2021).

A ordem dos experimentos de acordo com o planejamento experimental adotado está ilustrada na Tabela 5.

Tabela 5. Ordem de experimentos de acordo com o planejamento experimental.

Testes	x1	x2	x3
Teste 1	-1	-1	-1
Teste 2	+1	-1	-1
Teste 3	-1	+1	-1
Teste 4	+1	+1	-1
Teste 5	-1	-1	+1
Teste 6	+1	-1	+1
Teste 7	-1	+1	+1
Teste 8	+1	+1	+1

Fonte: Autor (2021).

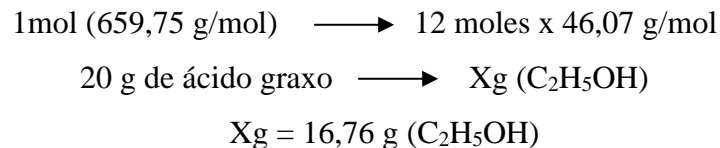
Os cálculos estequiométricos para a reação de transesterificação foram desenvolvidos a partir da respectiva Equação genérica 3.



Assim, a estequiometria para transesterificação via rota etílica, na razão molar adotada neste trabalho foi:



Levando-se em conta a massa molar do óleo de algodão (659,75 g/mol) e a massa molar do álcool etílico (46,07 g/mol), bem como considerando 12 moles de etanol e 20 g de óleo de algodão, tem-se então:



Levando-se em conta a massa molar do óleo de algodão (659,75 g/mol) e a massa molar do álcool etílico (46,07 g/mol), bem como considerando 9 moles de etanol e 20 g de óleo de algodão, tem-se então:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol (659,75 g/mol)} &\longrightarrow 9 \text{ moles} \times 46,07 \text{ g/mol} \\ 20 \text{ g de ácido graxo} &\longrightarrow X \text{ g (C}_2\text{H}_5\text{OH)} \\ X \text{ g} &= 12,57 \text{ g (C}_2\text{H}_5\text{OH)} \end{aligned}$$

Ao final de cada reação as espécies que compõem a mistura reacional (éster etílico, água e glicerol) foram colocados em um funil de decantação para separação de fase e lavagem com água destilada aquecida. Finalizada a lavagem, as amostras (biodiesel) foram centrifugadas por 30 minutos a 9000 RPM's, com finalidade de promover uma total separação dos componentes via sedimentação, e assim separar resíduos de água, e/ou catalisador remanescentes. As amostras de catalisador separados foram armazenadas para estudos futuros de reutilização (Figura 13).



Figura 13. Catalisador (CaO) armazenado para estudos futuros de reutilização.
Fonte: Autor (2021).

Adotando as condições reacionais otimizadas do planejamento, foram executados novos testes catalíticos com o óleo de algodão, porém, variando a quantidade de catalisador CaO presente (1 a 5%) na finalidade de aumentar o rendimento reacional obtido nas reações precedentes. Além disso, os testes catalíticos para verificar a eficiência da atividade do CaO

foram ainda continuados, agora utilizando o óleo de cártamo como diferencial matéria-prima alternativa e sustentável.

Após esta etapa, as amostras foram acondicionadas em recipientes para ser conservadas refrigeradas. A identificação dos ésteres etílicos obtidos foi realizada por análise em cromatografia gasosa.

3.2.4 Caracterização dos Biodíseis

3.2.4.1 Cromatografia Gasosa

Os produtos resultantes da reação de transesterificação foram analisados quanto ao percentual de conversão em éster etílico. Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas FID (*Flame Ionization Detection*), em uma coluna capilar curta, de fase estacionária Varian Ultimetel “*Select Biodiesel Glycerides + RG*” (15m x 0,32mm x 0,45µm). A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10 °C/min. O gás de arraste empregado foi o H₂ de alta pureza.

O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S., pureza 99,7) e posterior injeção de 1µL da solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. A análise foi realizada no LabSMaC/UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE CÁLCIO A PARTIR DAS CASCAS DE OVOS

A casca de ovo *in natura* apresentou coloração ligeiramente esbranquiçada, após a calcinação foi possível observar a mudança de coloração entre as temperaturas estudadas. As amostras calcinadas à 600°C e à 700°C apresentaram coloração preta, diferentemente das amostras calcinadas nas temperaturas de 800°C e à 900°C, que apresentaram coloração branca.

Com base na diferença de coloração, é possível indicar que a reação de decomposição de CaCO_3 em CaO foi incompleta para as amostras calcinadas à 600°C e 700°C e reação completa para as amostras calcinadas em 800°C e à 900°C. Nas Figuras 14 e 15 estão ilustrados os materiais oriundos da calcinação à diferentes temperaturas (600, 700, 800 e 900°C).

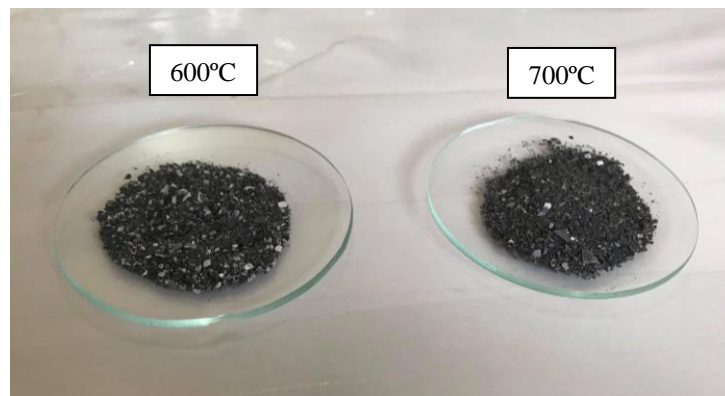


Figura 14. Pós obtidos na calcinação à 600°C e à 700°C

Fonte: Autor (2020).

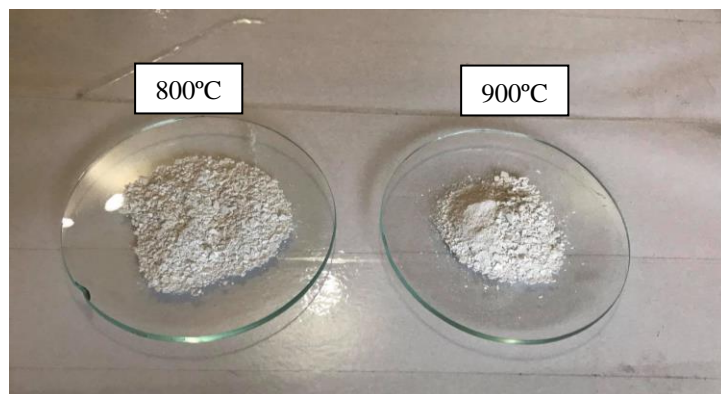


Figura 15. Pós obtidos na calcinação à 800°C e à 900°C

Fonte: Autor (2020).

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Na Figura 16 estão ilustrados os difratogramas de Raios X do catalisador, obtidos em diferentes temperaturas de calcinação, onde esta possibilitou a identificação das fases dos elementos, provenientes das fichas cristalográficas (Anexo 1). De maneira geral, os resultados indicaram que a temperatura de calcinação inferior à 800°C não poderia levar à formação completa de CaO e a amostra consistia principalmente de CaCO₃. No entanto, os catalisadores ativados à 800°C e 900°C constituíam-se de CaO como única fase principal.

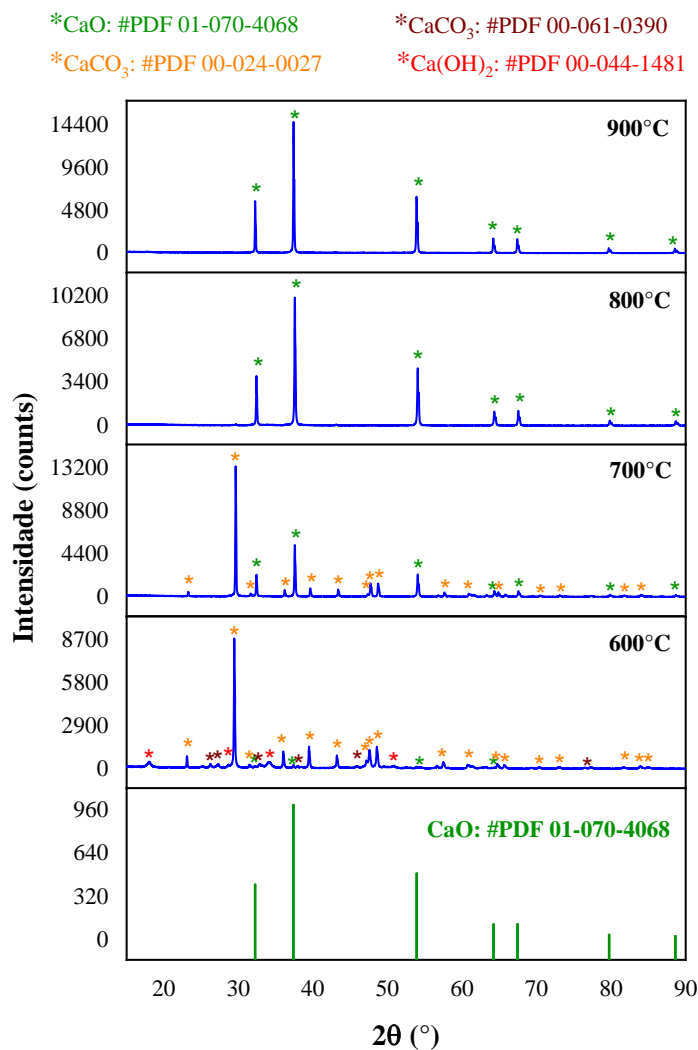


Figura 16. Difratogramas de raios X das amostras de CaO após tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Fonte: Autor (2021).

A amostra de catalisador calcinada à 600°C exibiu como pico principal $2\theta = 29,45^\circ$, correspondente ao CaCO_3 de fase cristalina romboédrica (calcita), juntamente com outros polimorfos sendo o ortorrômbico (aragonita) e hexagonal (vaterita), como foi reportado por Panagiotou et al. (2018), e com picos menores para CaO (cúbica) e Ca(OH)_2 (hexagonal). A amostra do catalisador à 700°C revelou pico principal $2\theta = 29,39^\circ$, também correspondente ao CaCO_3 de fase cristalina romboédrica (calcita), com picos menores de CaO observando com pico principal $2\theta = 37,36^\circ$, em semelhança com Farooq et al. (2018). Ambas amostras mostraram conversão incompleta de CaCO_3 em CaO .

Por outro lado, as amostras de catalisador ativadas em temperaturas mais altas de 800°C e 900°C, apresentaram apenas picos característicos de CaO de fase cúbica. Tendo como picos principais $2\theta = 37,60^\circ$ para 800°C, em similaridade com Sree et al. (2020), e de $37,38^\circ$ 900°C, em conformidade com Goli et al. (2018). Assim, podendo inferir que se faz necessária uma temperatura de calcinação acima de 700°C para ativar a casca do ovo como um catalisador mais estável para a transesterificação.

Durante a realização da análise percebeu-se, conforme relatado na seção 2.5.1., a rápida hidratação e carbonatação do CaO em contato com o ar atmosférico, é esperado que ambos os processos ocorreram durante o armazenamento do catalisador. Então se fez necessário o recozimento, por 30 minutos, nas mesmas temperaturas de calcinação para remover a umidade adsorvida e o CO_2 .

Resultado que está de acordo com a literatura, reportado por Dias *et al.* (2021) que observaram a hidratação e carbonatação durante o envelhecimento do catalisador de biodiesel CaO obtido pela calcinação de conchas de vieira. Os autores estudaram o catalisador inativo com 10 meses de idade, totalmente convertido em Ca(OH)_2 mais CaCO_3 , foi reativado por um tratamento térmico simples a 470°C . O tratamento térmico, a uma temperatura inferior à necessária para a decomposição do carbonato de cálcio, foi capaz de limpar a superfície do catalisador reativando-o (> 90% da atividade inicial).

Na Tabela 6 estão apresentados os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para as amostras nas diferentes temperaturas. Observou-se para a amostra calcinada à 600°C tamanho de cristalito de 57,55 nm e uma cristalinidade de 78,11%. A amostra à 700°C expôs tamanho de cristalito 65,58 nm e cristalinidade 90,60 %, a amostra à 800°C obteve tamanho de cristalito 54,81 nm e cristalinidade 87,60 %, a amostra à 900°C obteve tamanho de cristalito 62,45 nm e cristalinidade 90,5%. Os maiores resultados obtidos nas amostras à 700°C

e 900°C pode está relacionado aos valores obtidos de picos principais destas amostras em comparação as amostras à 800°C e 900°C indicado na análise de DRX, visto que o cálculo cristalinidade e tamanho de cristalito leva em consideração a meia altura da largura basal do pico principal.

Tabela 6. Cristalinidade e tamanho de cristalito calculadas a partir do DRX.

Amostra	Cristalinidade (%)	Tamanho do cristalito (nm)
C600	78,1	57,55
C700	90,6	65,58
C800	87,6	54,81
C900	90,5	62,45

Fonte: Autor (2021).

4.3 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (DG)

Os poros de um catalisador são interstícios contínuos e interconectados, estatisticamente homogêneos, entre os aglomerados irregulares compostos por partículas, dando origem a estrutura do sólido (DANTAS, 2016). A distribuição de tamanhos de poro e de partículas também é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa de um catalisador, pois está relacionado à sua área total (DANTAS, 2016).

As análises granulométricas estão ilustradas graficamente na Figura 17 (a, b, c e d), que expressam os valores de distribuição dos diâmetros esféricos das partículas equivalentes em função da massa cumulativa das amostras. De forma geral, observa-se uma distribuição larga exibindo um comportamento simétrico e monomodal, cujos diâmetros medianos (50%) são de 46,3; 50,8; 50,7 e 46,6 nm para as amostras de 600, 700, 800 e 900°C, respectivamente.

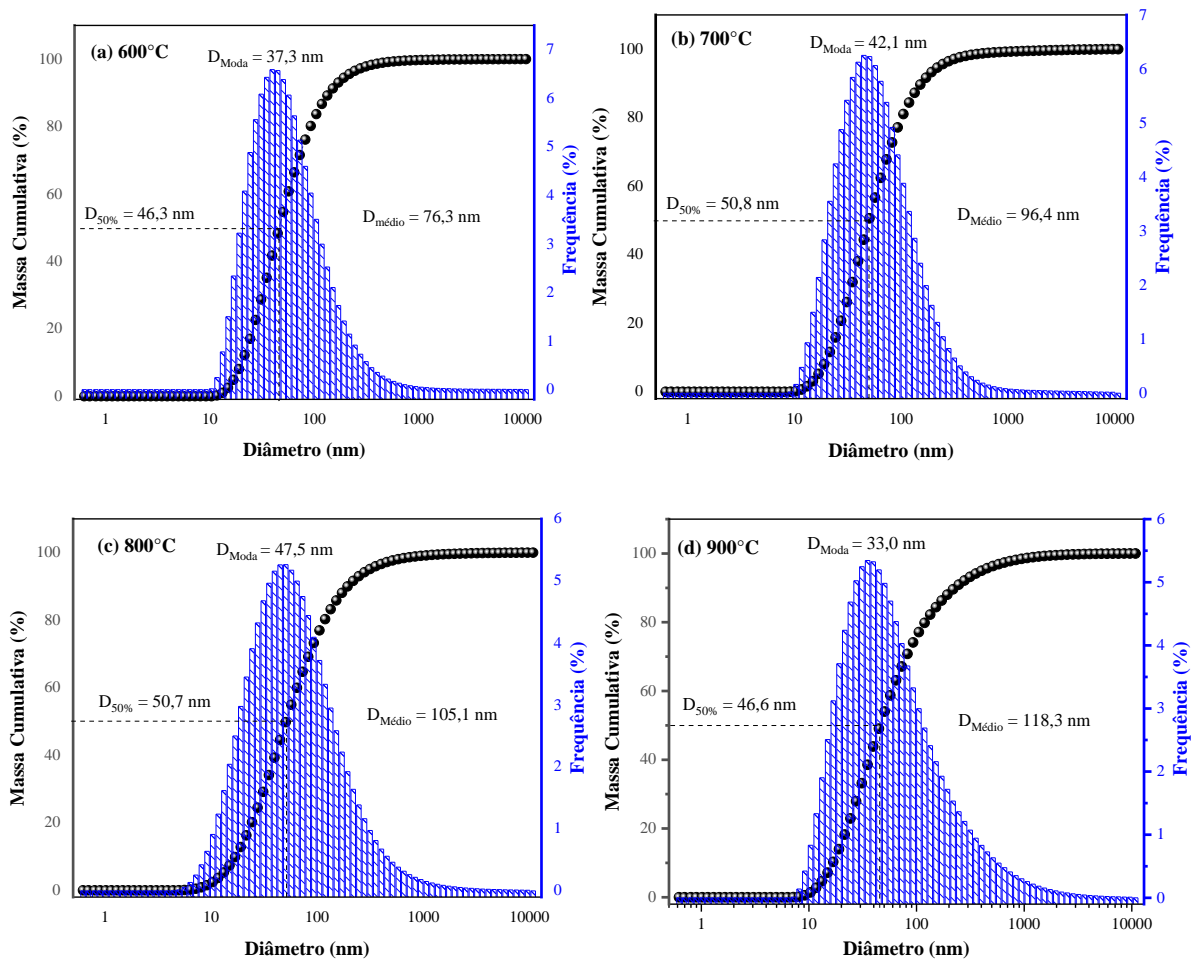


Figura 17. Distribuição granulométrica das amostras calcinadas à diferentes temperaturas.
Fonte: Autor (2021).

Na Tabela 7 estão apresentados os valores centrais dos gráficos da Figura 16 (a, b, c e d), a exemplo do $D_{\text{Médio}}$ (diâmetro das partículas), a mediana $D_{50\%}$ (correlacionado aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 50%) e a moda para distribuições simétricas (tamanho médio das partículas que mais se repetem).

Tabela 7. Diâmetro das partículas (mediana, moda e média).

Amostras	D_{50%} (nm)	D_{Moda} (nm)	D_{Médio} (nm)
C600	46,3	37,3	76,3
C700	50,8	42,1	96,4
C800	50,7	47,5	105,1
C900	46,6	33,0	118,3

Fonte: Autor (2021).

Com base nos resultados, observou-se que à medida que se aumentou a temperatura de calcinação o tamanho da partícula também aumentou. Verificou-se na Tabela 8 que ocorreu um aumento no tamanho das partículas de 26,34% da amostra C600 para a amostra C700, um aumento de 9,02% da amostra C700 para a amostra C800 e um aumento de 12,5% da amostra C800 para C900. Levando em consideração da amostra C600 para a amostra C900, o crescimento foi de 35,50%, podendo assim inferir que houve uma grande variação no crescimento das partículas devido o processo de calcinação que propiciou condições favoráveis ao crescimento das partículas.

Tabela 8. Variação (%) do crescimento das partículas em relação ao aumento da temperatura.

Amostras	Variação (%)
C600 - C700	26,34
C700 - C800	9,02
C800 - C900	12,50
C600 - C900	35,50

Fonte: Autor (2021).

4.3.1 Potencial Zeta (ζ)

O potencial zeta (ζ) é o potencial elétrico que existe no plano de cisalhamento das partículas que tem um efeito importante nas propriedades de superfície (NEVES, 2017). O potencial zeta (no limite de ± 30 eV) é um parâmetro extremamente importante na determinação da estabilidade de nanopartículas em meios complexos (MIKOLAJCZYK et al., 2015).

Os resultados de potencial zeta (ζ) se mantiveram na faixa entre -4 e -20 mV (Figura 18), indicando condições de baixa estabilidade, estando dentro da faixa de instabilidade que é -30 mV e + 30 Mv.

De acordo com Silva (2017), em estudo com catalisadores superácidos de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, relatou que tal condição é benéfica na separação do catalisador, já que devido à instabilidade das partículas, as mesmas se sedimentam com facilidade durante o processo de centrifugação, tendo assim um comportamento heterogêneo durante a separação do pó e o biodiesel.

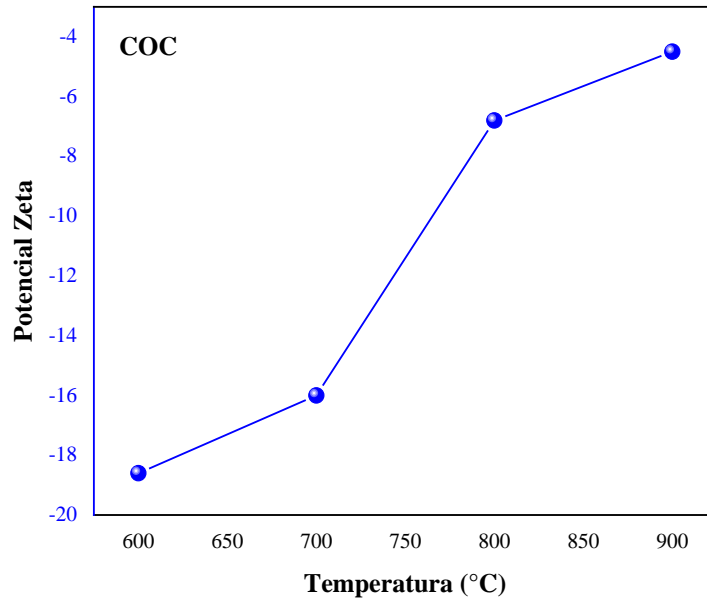


Figura 18. Comportamento do potencial zeta do CaO proveniente das cascas de ovos.
Fonte: Autor (2021).

Doostmohammadi et al. (2011), em estudo sobre nanopartículas de vidro bioativo com potencial zeta negativo, relataram que as partículas mais negativas têm menos probabilidade de se aglomerar. A facilidade de formação de aglomerados depende fortemente da carga superficial que estabiliza as nanopartículas dispersas e as evita de aglomeração (MIKOLAJCZYK et al., 2015). Quando o valor de zeta potencial (ζ) tende a 0, a dispersão se torna menos estável e fenômenos de aglomeração/agregação ocorrem muito mais facilmente (MIKOLAJCZYK et al., 2015).

Como pode ser visto, a amostra C900 apresentou valor bastante próximo a 0, $\zeta > -30$ mV, inferindo que aglomera-se formando espécies de tamanhos variados. Portanto, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de calcinação mudou o potencial zeta do material em uma direção positiva, sugerindo que ocorreu aumento na carga positiva e diminuição da carga negativa do material.

4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)

Na Figura 19 estão ilustrados os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras obtidas. Foi observada para todas elas, a presença de bandas em torno de 500 cm^{-1} , que por sua vez são características da presença de óxido de cálcio (CaO). As presenças de bandas abaixo de 500 cm^{-1} são correspondentes ao estiramento da ligação metal-oxigênio (Ca-O) (FACCIO et al., 2015; SANTOS et al., 2019). Este resultado está de acordo com o relatado por Kirubakaran et al. (2018), Pandit et al. (2017) e Singh et al. (2019).

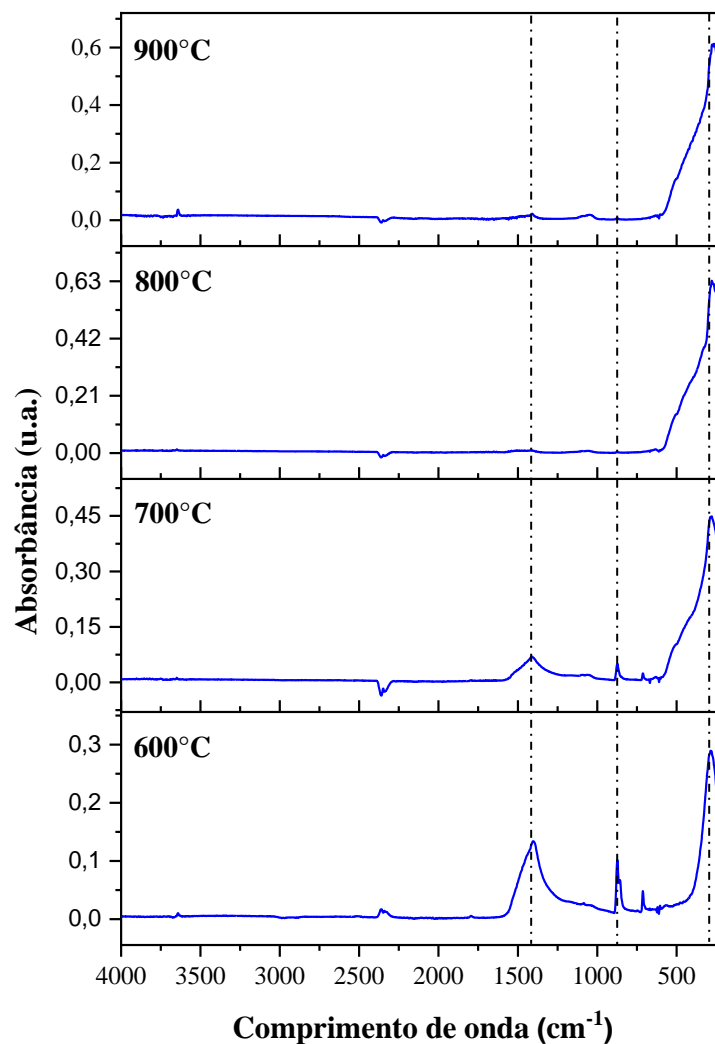


Figura 19. Espectros na região do infravermelho para as amostras em diferentes temperaturas. **Fonte:** Autor (2021).

A partir dos espectros de FTIR também foi possível observar a presença de bandas de absorção de energia mais alta em torno de 1500 cm^{-1} e 800 cm^{-1} , para as amostras de 600°C e

700°C, correspondentes ao alongamento assimétrico de C=O para grupo carbonáceo, indicando assim a presença do carbonato de cálcio. Estes resultados obtidos estão em concordância com a literatura (KIRUBAKARAN et al. 2018; PUTRA et al. 2018; SINGH et al. 2019; RESENDE et al. 2020 e GOLI et al. 2018).

Estes resultados de FTIR ainda corroboram com a caracterização estrutural obtida por DRX, referentes a decomposição incompleta e completa (nas diferentes amostras) de carbonato de cálcio (CaCO₃) em óxido de cálcio (CaO).

4.5 PICNOMETRIA A GÁS HÉLIO (DE)

Na área de catálise, o conhecimento dos poros, sua forma e como eles se distribuem, são requisitos importantes, desta forma, se faz necessário lançar mão de conceitos como os de densidade, ademais, tais esclarecimentos são importantes, pois as medidas de densidade definem de certa forma, a massa de sólido catalítico que será utilizada num reator industrial (DANTAS, 2016). Na Tabela 9 encontram-se os valores das densidades teórica (identificada a partir das fichas cristalográficas padrão) e experimental (identificada a partir do ensaio de picnometriado do produto sintetizado), das amostras obtidas nas diferentes temperaturas.

Tabela 9. Densidade experimental e teórica das amostras.

Amostra (°C)	Densidade Experimental (g/cm ³)	(*) Densidade Teórica (g/cm ³)
600	2,7872	2,7200
700	2,6311	2,7090
800	3,1196	3,3200
900	3,2363	3,3530

(*) Densidade obtida das Fichas padrões do banco de dados do DRX.

Fonte: Autor (2021).

Observou-se que as densidades experimentais obtidas por picnometria à He foram de 2,7872; 2,6311; 3,1196; 3,2363 g/cm³ para 600, 700, 800 e 900°C respectivamente, foram valores muito próximos das densidades teóricas obtidas nas fichas padrões do DRX. Assim, estes valores reais das densidades confirmam a eficácia do método de síntese por calcinação nas 4 (quatro) diferentes temperaturas propostas, de forma que se pode garantir a reprodutibilidade.

4.6 ANÁLISE TEXTURAL (BET/BJH)

Partindo das observações e constatações obtidas experimentalmente durante o desenvolvimento do trabalho, como também diante dos resultados obtidos anteriormente nas caracterizações, foi observado que o CaO calcinado em temperaturas abaixo de 700°C absorve facilmente mais umidade que as demais amostras, esboçando assim um caráter higroscópico, então, em função disto, optou-se pela amostra à 900°C (C900) para realizar a análise textural, já projetando seu uso para os testes catalíticos via planejamento experimental, e isto se deve a maior estabilidade apresentada por esta amostra em se manter na fase desejada.

Na Figura 20 encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume do poro (V_p), raio do poro (R_p), referente a amostra calcinada à 900°C.

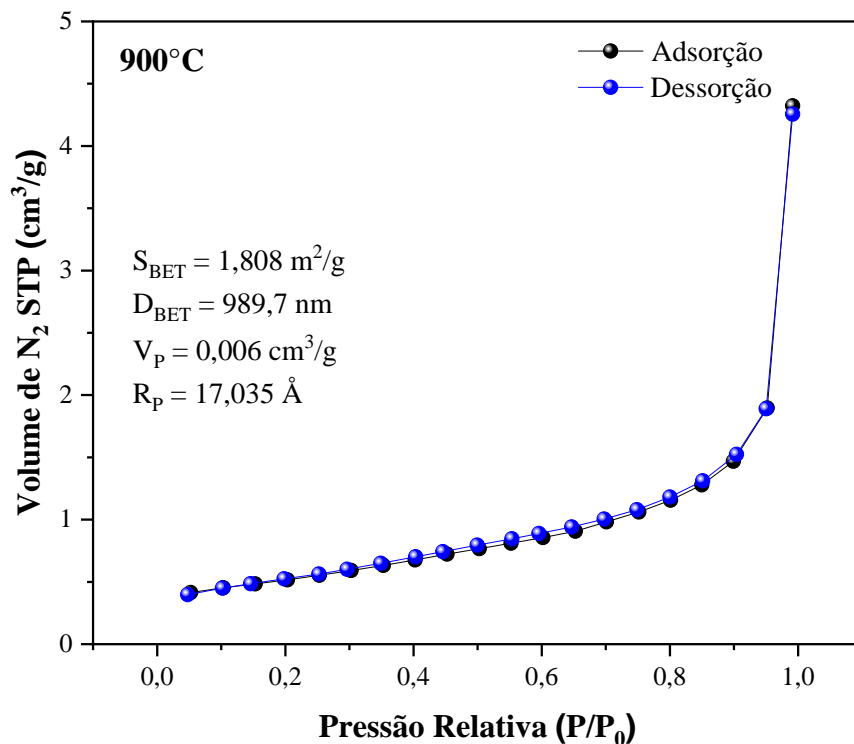


Figura 20. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ da amostra C900.

Fonte: Autor (2021).

Desta forma, a amostra C900 apresentou estrutura de superfície com perfil da curva isoterma de adsorção, em acordo com a classificação da IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*, variando entre o tipo IV (sólidos com mesoporos) e o tipo II (sólidos

não porosos ou macroporos) correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas típica de materiais heterogêneos.

A baixa área superficial obtida neste trabalho, de apenas 1,808 m²/g, está em consonância com a literatura, em que baixos valores foram também relatados em outros estudos com o CaO, por exemplo, Nunes (2018) reportou uma área superficial de apenas 4,64 m²/g para o CaO obtido através do carbonato de cálcio comercial, e Resende et al. (2020) relataram área superficial de 3,195 m²/g para CaO obtido através da casca do ovo. Entretanto, em outras pesquisas, os valores foram mais próximos ainda, como os obtidos por Sirisomboonchai et al. (2015) e Yin et al. (2016) para o CaO oriundo de concha de vieira e casca ovo de pato, os quais relataram área superficial de 2,16 e 2,23 m²/g, respectivamente.

Portanto, é possível correlacionar o tamanho da partícula com a pequena área superficial obtida, pois o processo de calcinação propiciou condições favoráveis ao crescimento das partículas, e assim, conseqüentemente, resultou em uma diminuição da área superficial. Desta forma, pode-se afirmar que o volume de poros e a área superficial da amostra, estão coerentes com o resultado do perfil da curva isoterma, visto que sólidos não porosos possuem baixa área superficial e baixo volume de poros.

4.7 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA OS TESTES CATALÍTICOS COM O CaO

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados dos experimentos realizados com a amostra C900 como catalisador heterogêneo e utilizando o planejamento experimental 2³. Foram realizadas 8 reações, onde estão descritas as condições experimentais e os resultados obtidos em relação à conversão do óleo de algodão nas condições executadas.

Tabela 10. Matriz do planejamento experimental com resultados.

Testes	Razão Molar (g)	% Catalisador (g)	Tempo (h)	Conversão (%)
Teste 1	1:9	5%	1h	50,24
Teste 2	1:12	5%	1h	61,34
Teste 3	1:9	7%	1h	55,69
Teste 4	1:12	7%	1h	37,25
Teste 5	1:9	5%	2h	85,41
Teste 6	1:12	5%	2h	25,66

Teste 7	1:9	7%	2h	25,29
Teste 8	1:12	7%	2h	10,83

Fonte: Autor (2021).

Analisando os resultados presentes na Tabela 10, verificou-se que as conversões alcançadas do óleo de algodão em biodiesel variaram de 10% (Teste 8) até 85% (Teste 5), dependendo das condições praticadas. Os melhores resultados foram para as razões molares de 1:12 e 1:9, com 5% de catalisador e tempo de 1 e 2h, com 61,34 e 85,41% de ésteres etílicos formados, respectivamente. Na Figura 21 estão ilustrados os resultados obtidos após a transesterificação.

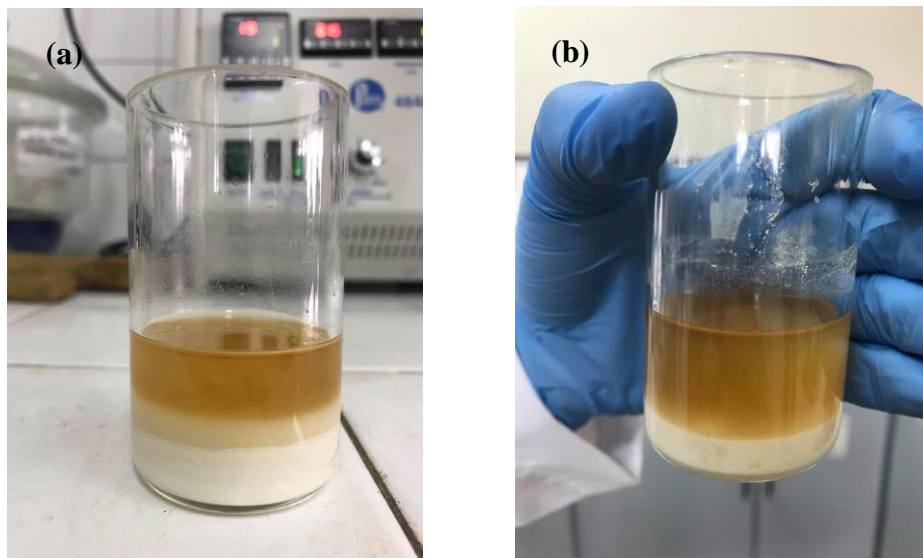


Figura 21. Misturas reacionais obtidas após transesterificação do óleo de algodão: (a) no Teste 5 e (b) no Teste 8.

Fonte: Autor (2021).

Na Figura 22 estão ilustradas graficamente as conversões obtidas nas análises de cromatografia gasosa para os Testes de 1 a 5. Observa-se que o CaO como catalisador heterogêneo apresentou boa atividade catalítica, chegando a conversões de até 85,41% nas condições testadas.

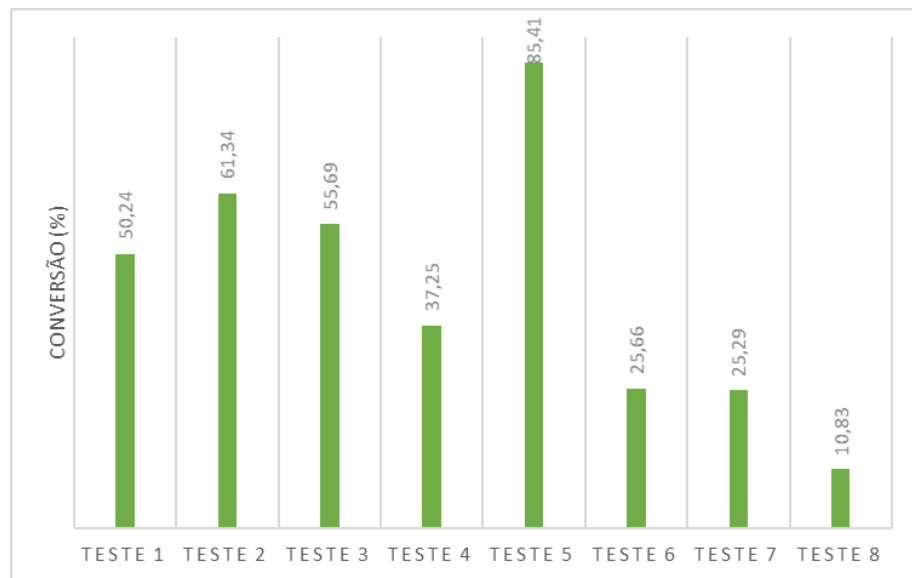


Figura 22. Conversões obtidas nas análises de cromatografia gasosa para os Testes de 1 a 8. **Fonte:** Autor (2021).

A partir destes dados é possível correlacionar à análise textural reportada, e inferir que a provável presença de sítios ativos foi suficiente para uma conversão satisfatória, apesar da pequena área superficial obtida. Além disto, que o processo não ocorreu apenas na área superficial do material.

Com os resultados apresentados na matriz do planejamento, pôde-se fazer uma análise estatística do processo e encontrar qual variável foi mais influente na conversão das reações. As discussões dos resultados destas análises estão apresentadas na seção subsequente.

4.7.1 Análise Estatística

Com os resultados da conversão dos triacilglicerídeos obtidos nos experimentos de produção de ésteres etílicos, pôde-se realizar análise estatística utilizando o *Statistic 12*. Na Tabela 11 esta apresentada a estimativa dos efeitos das variáveis independentes e suas interações ao nível de 95% de confiança.

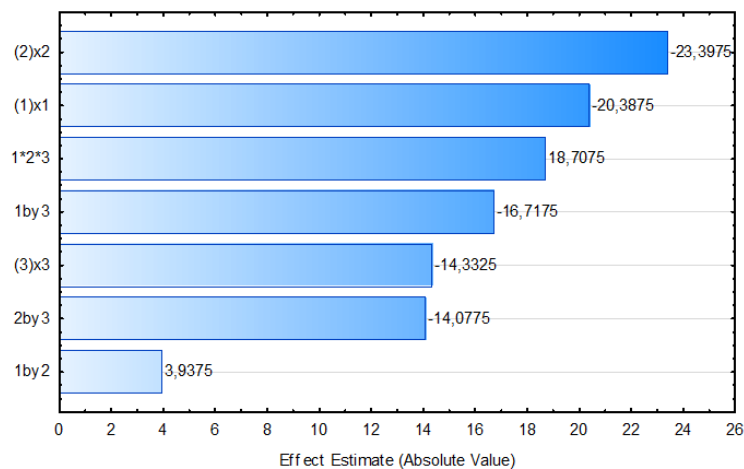
Tabela 11. Estimativa dos efeitos das variáveis independentes e suas interações.

Fatores	Efeitos	Coef.	Err. Pdr.	t(1)	p	-95%	+95%
Mean/Inter.	43,9638	43,9638	9,35375	4,70012	0,1334	-74,887	162,8144
RM	-20,3875	-10,1938	18,70750	-1,08980	0,4726	-258,089	217,3138
% Catal.	-23,3975	-11,6988	18,70750	-1,25070	0,4293	-261,099	214,3038
Tempo	-14,3325	-7,1663	18,70750	-0,76614	0,5838	-252,034	223,3688
1by2	3,9375	1,9688	18,70750	0,21048	0,8679	-233,764	241,6388
1by3	-16,7175	-8,3588	18,70750	-0,89363	0,5357	-254,419	220,9838
2by3	-14,0775	-7,0387	18,70750	-0,75251	0,5893	-251,779	223,6238

Fonte: Autor (2021).

O efeito do catalisador foi o que mostrou um resultado mais acentuado, diminuindo a conversão em cerca de 23,4%, valor relevante ao processo. O efeito da razão molar diminui a conversão em média de 20,4%, na sequência o efeito da razão molar combinado com o do tempo reacional diminuiu a conversão em 16,71%.

Evidentemente que esses valores dos efeitos estão muito aquém dos que seriam necessários para torná-los significativos. Tais valores ficaram muito acima do permitido para um nível de 95% de confiança ($p=0,05$). O diagrama de Pareto mostra os valores dos efeitos estimados para as variáveis: tempo, razão álcool/óleo, % de catalisador e interações em relação ao rendimento do biodiesel e assim possibilitando a visualização dos efeitos das variáveis, corroborando com os resultados obtidos na Figura 23.

**Figura 23.** Gráfico de Pareto resultante do planejamento fatorial 2^3 .

Fonte: Autor (2021).

Analisando o gráfico de Pareto (Figura 24) pode-se inferir que a interação razão molar/catalisador (1by2) foi menos significativa a um nível de confiança em relação as demais interações. Com o Gráfico de Pareto percebeu-se que o efeito que possui maior influência nos resultados de conversão de biodiesel é a concentração de catalisador (x2), em seguida e em ordem decrescente: a razão molar (x1), interação entre o tempo de reação, concentração de catalisador e razão molar álcool/óleo (1*2*3), interação entre razão molar e tempo reacional (1by3), tempo de reação (x3), interação entre o tempo reacional e concentração do catalisador e interação entre razão molar e concentração de catalisador.

A partir dos dados supracitados foram gerados os gráficos de probabilidade normal e meio normal de probabilidade, sendo analisados os efeitos mais significantes para a conversão de triacilgliceróis em ácidos graxos livres. Os valores de efeitos mais dispersos de um valor padronizado (Z) igual a zero são estatisticamente significativos, e aqueles que se aproximam deste valor não possuem influência significativa na resposta (OLIVEIRA, 2019).

A figura 24 exhibe os efeitos negativos do lado esquerdo e os efeitos positivos do lado direito, ilustrando, portanto, que a interação entre o tempo de reação, concentração de catalisador e razão molar álcool/óleo (1*2*3) exerce um efeito positivo significativo no rendimento, enquanto a variável concentração de catalisador (x2), razão molar (x1) e demais interações exercem um efeito negativo significativo.

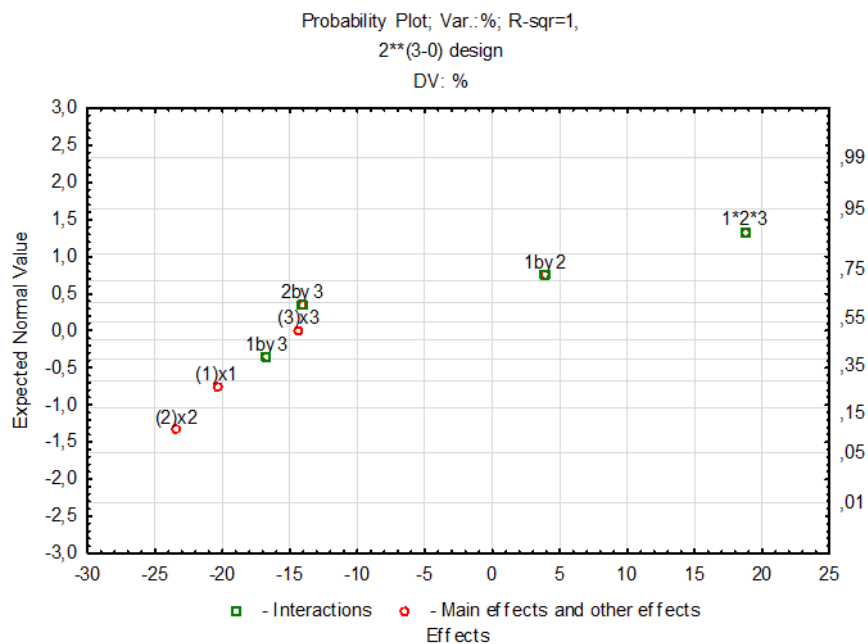


Figura 24. Gráfico normal de probabilidade.
Fonte: Autor (2021).

Como pode ser visto na Figura 25, a variável % de catalisador (x2) é a variável dominante que influencia significativamente, em seguida a variável x1, ou seja, a razão molar óleo/álcool é a segunda mais importante para a reação. Na sequência, é mostrado que a combinação das variáveis 1*2*3 é o terceiro mais importante e que a combinação das variáveis x1 e x2 é a que apresenta menor influência sobre a reação.

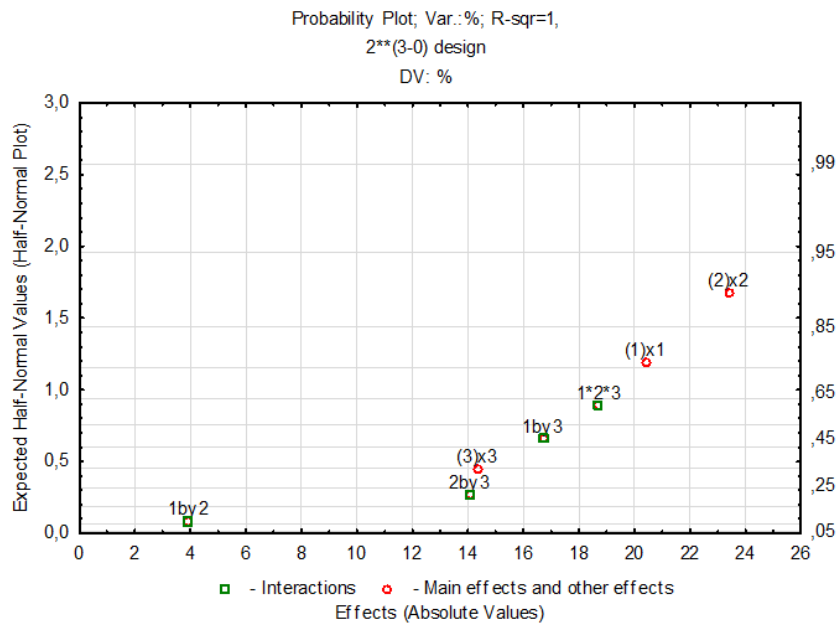


Figura 25. Gráfico meio normal de probabilidade.

Fonte: Autor (2021).

As variáveis não podem ser consideradas de maneira isolada e deve-se analisar a interação entre elas. Essas interações ficam em maior evidência quando são analisadas as superfícies de respostas e as curvas de contorno para a combinação entre essas variáveis (Figuras 26 a 31).

A partir da análise da Figura 26, foi possível observar que para a menor proporção molar de álcool/óleo e menor porcentagem de catalisador, a conversão de biodiesel aumenta. Porém, esse comportamento inverte quando a menor porcentagem de catalisador é mantida e com o aumento da proporção molar de álcool/óleo, levando a uma redução dos valores de conversões em biodiesel.

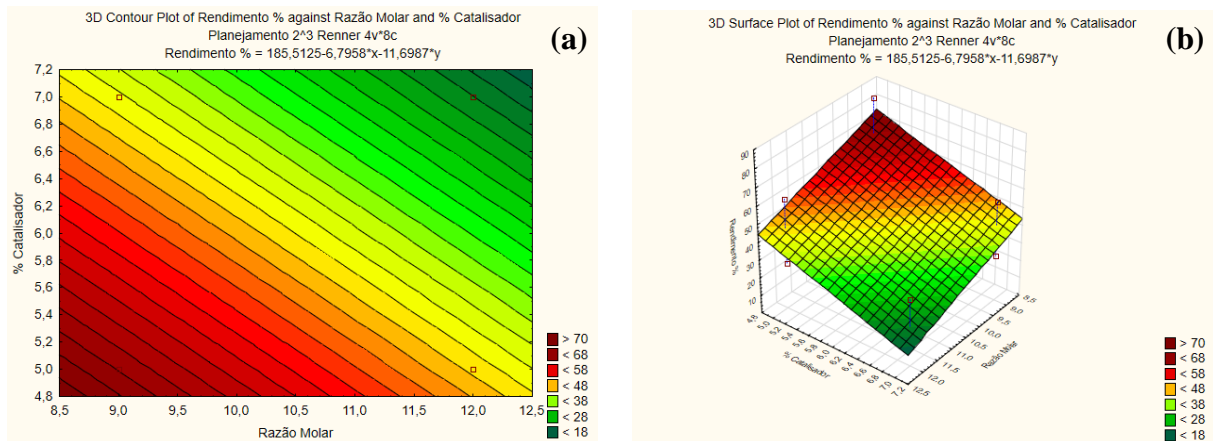


Figura 26. Conversão do biodiesel em relação à razão álcool/óleo e % de catalisador: (a) Curva de nível de resposta e (b) Gráfico de superfície de resposta linear.

Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 27 está ilustrado como o rendimento se comporta à medida em que a concentração de catalisador e o tempo reacional variam. À medida que cada parâmetro aumenta, observa-se uma diminuição do rendimento, sendo que a concentração de catalisador possui uma influência maior que o tempo reacional no processo de transesterificação.

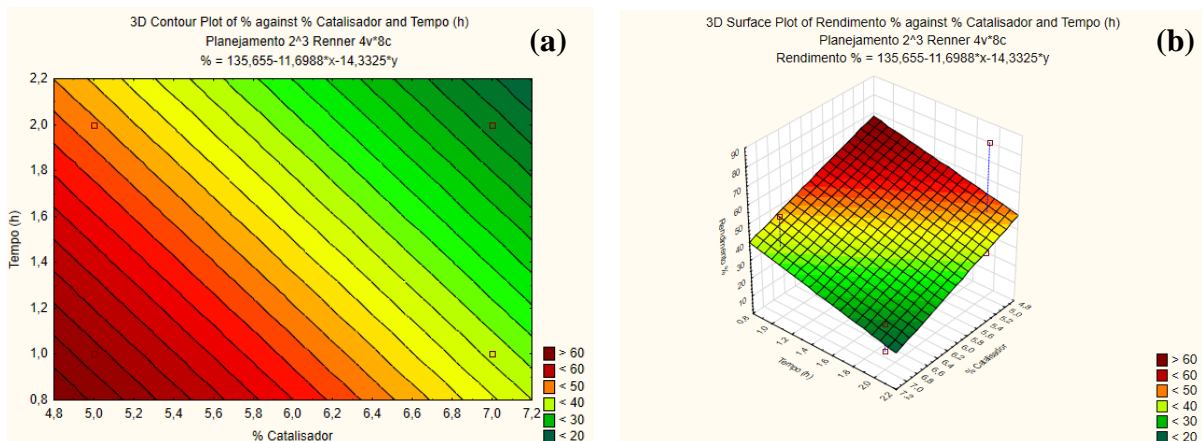


Figura 27. Conversão do biodiesel em relação à % de catalisador e tempo reacional: (a) Curva de nível de resposta e (b) Gráfico de superfície de resposta linear.

Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 28 está ilustrado como o rendimento se comporta à medida em que a razão molar e o tempo reacional variam. observa-se que a superfície de resposta (conversão) apresenta uma inclinação bastante pronunciada em direção ao seu ponto máximo (ótimo) quando há uma diminuição da razão molar óleo/álcool e do tempo reacional.

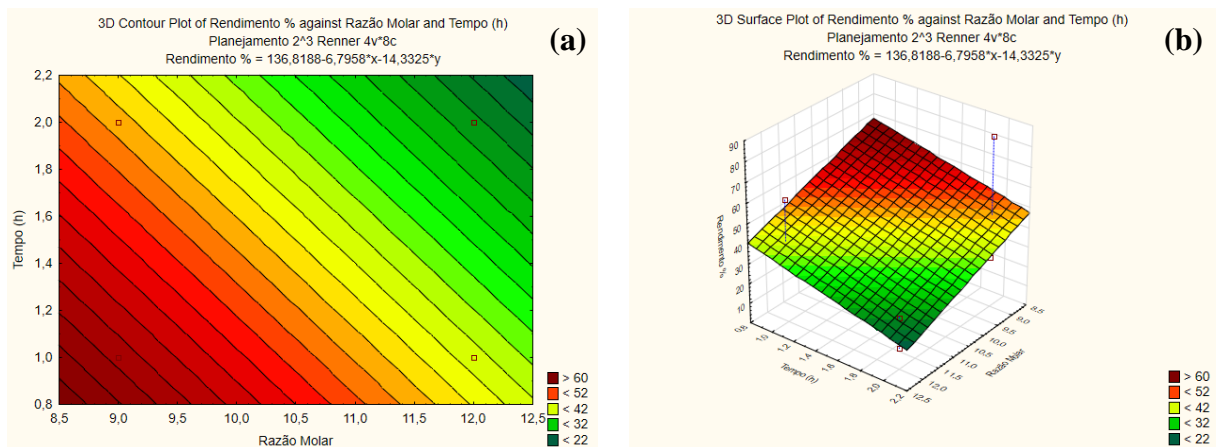


Figura 28. Conversão do biodiesel em relação à razão molar e tempo reacional: (a) Curva de nível de resposta e (b) Gráfico de superfície de resposta linear.
Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 29 está demonstrado como o rendimento reage à medida em que a concentração de catalisador e a razão molar variam. Percebe-se que à medida que cada parâmetro aumenta, ocorre uma diminuição do rendimento, sendo que a concentração de catalisador possui uma influência maior em relação a razão molar.

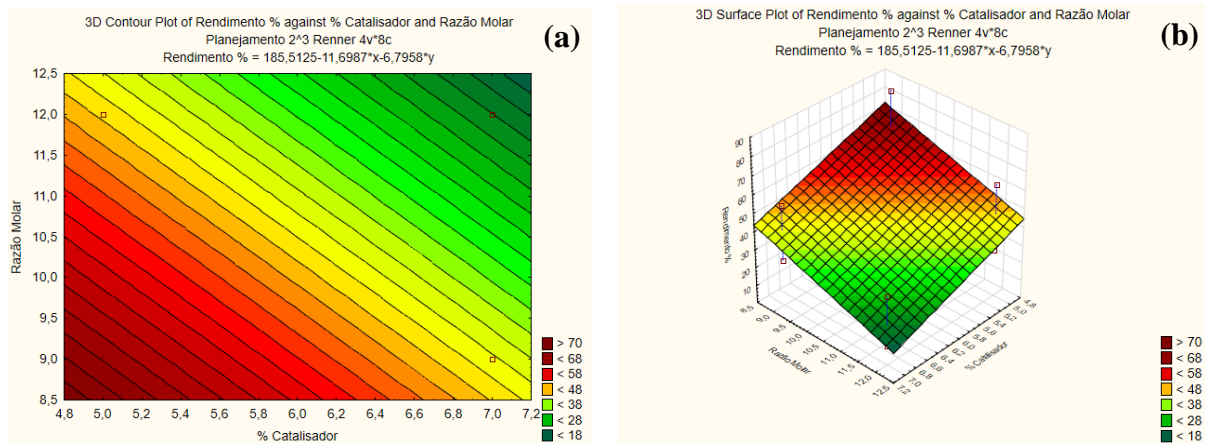


Figura 29. Conversão do biodiesel em relação à % de catalisador e razão molar óleo/álcool: (a) Curva de nível de resposta e (b) Gráfico de superfície de resposta linear.
Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 30 está ilustrado como o rendimento se comporta na variação entre o tempo reacional e razão molar. Observou-se que à medida que se diminui a proporção molar de álcool/óleo e menor porcentagem de catalisador a conversão de biodiesel aumenta.

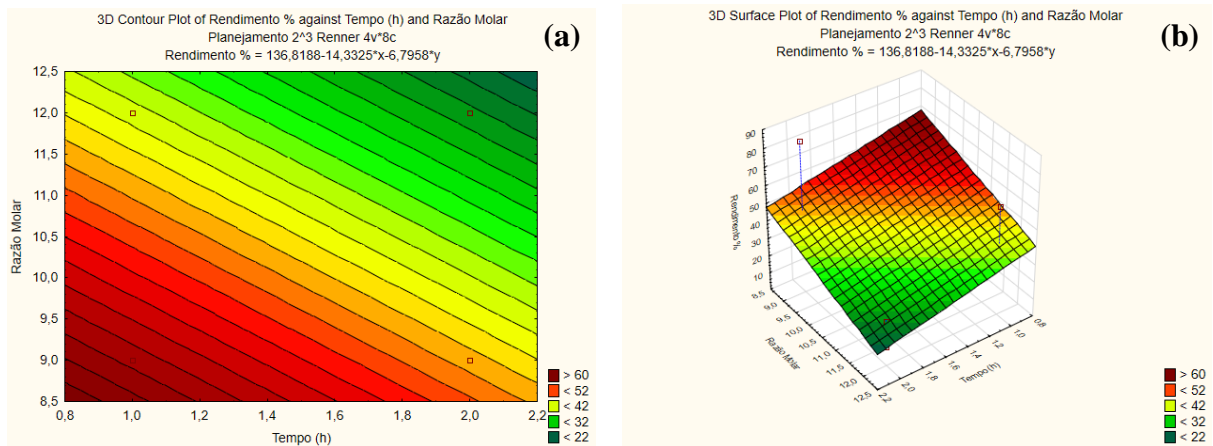


Figura 30. Conversão do biodiesel em relação à tempo reacional e razão molar óleo/álcool: (a) Curva de nível de resposta e (b) Gráfico de superfície de resposta linear.

Fonte: Programa *Statistic*.

A partir da análise da Figura 31, observou-se que para o menor tempo reacional e menor porcentagem de catalisador, a conversão de biodiesel aumenta. Entretanto, esse comportamento se inverte quando utiliza-se a maior porcentagem de catalisador e a maior proporção molar de álcool/óleo, levando a uma redução dos valores de conversões em biodiesel.

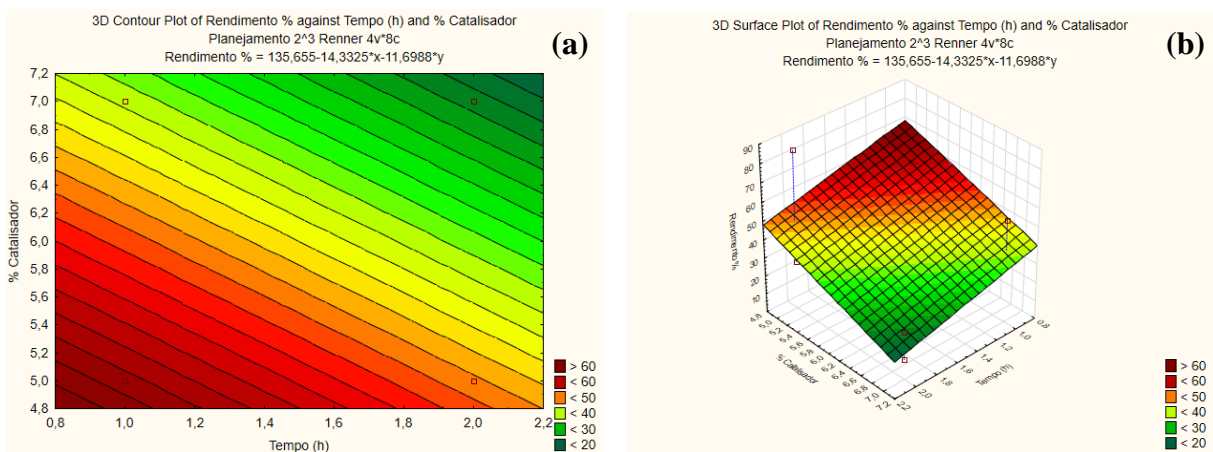


Figura 31. Conversão do biodiesel em relação à tempo reacional e % de catalisador: (a) Curva de nível de resposta e (b) Gráfico de superfície de resposta linear.

Fonte: Programa *Statistic*.

A fim de corroborar com as análises das interações entre as variáveis supracitadas, examinou-se o gráfico quadrado das médias previstas para o rendimento. Das Figuras 32 a 37 é possível analisar o comportamento sinérgico de cada interação.

Oberva-se na Figura 32 que quando se aumenta a porcentagem de catalisador, ocorre uma diminuição de 19,46% no rendimento; quando esse aumento ocorre no nível -1, a porcentagem sobe para 27,33%, ou seja, o efeito é mais pronunciado. Essa interação também é observada quando se faz um aumento na razão molar, sendo mais pronunciado quando a elevação ocorre no nível -1, com uma diminuição de 24,32% e para o nível +1 uma diminuição de 16,45%.

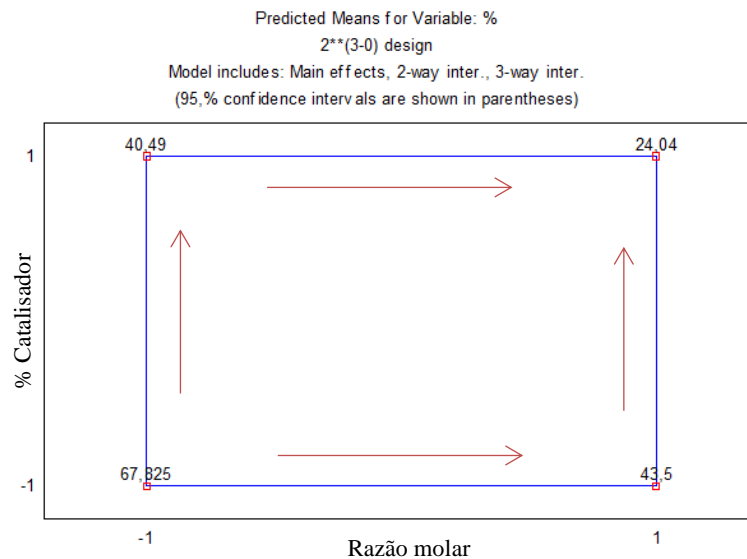


Figura 32. Comportamentos sinérgico da interação razão molar vs % de catalisador
Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 33 percebe-se que com o aumento no tempo reacional, ocorre um leve aumento de 2,38% no rendimento; já quando essa elevação ocorre no nível +1, a porcentagem cai para -31,05%. Essa interação é mais fortemente observada quando se faz um aumento na razão molar, sendo o efeito mais pronunciado quando ocorre no nível +1 com diminuição de 37,10% e 3,67% para o nível -1, no rendimento.

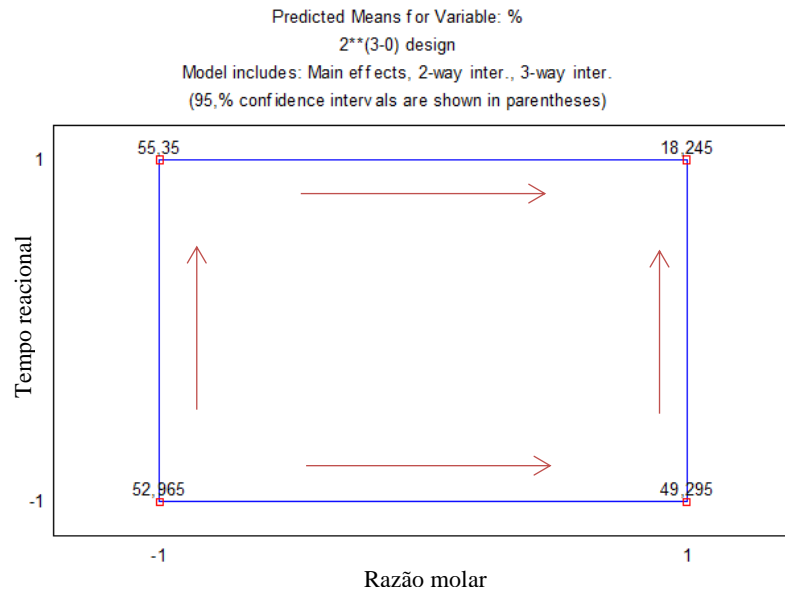


Figura 33. Comportamentos sinérgico da interação razão molar vs tempo reacional.
Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 34 nota-se que com o aumento na concentração de catalisador, ocasiona um recuo de 27,33% no rendimento; já quando essa elevação ocorre no nível +1, a porcentagem cai 19,46%. Tal interação também pode ser constatada quando se tem um aumento na razão molar, sendo o efeito mais pronunciado quando ocorre no nível -1 com diminuição de 24,32% e um recuo de 16,45% para o nível +1.

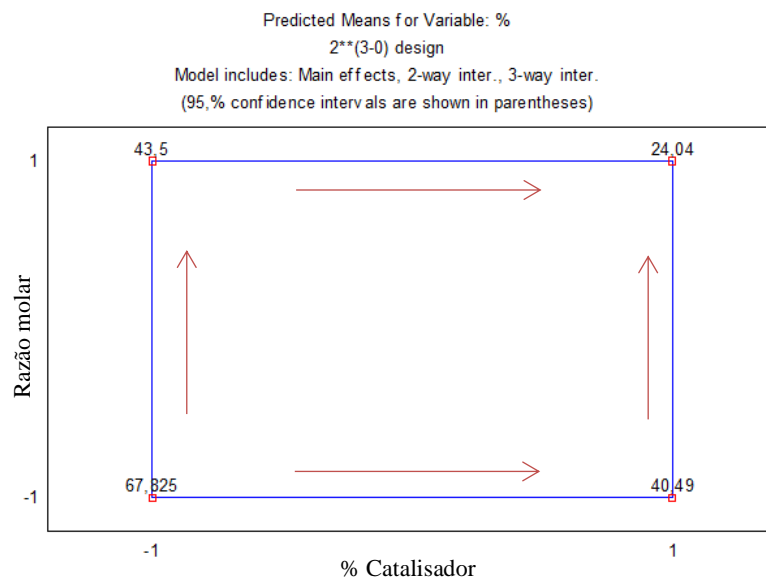


Figura 34. Comportamentos sinérgico da interação % de catalisador vs razão molar.
Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 35 identifica-se que com o aumento da porcentagem de catalisador, ocorre a diminuição de 37,47% no rendimento; já quando essa elevação ocorre no nível -1, a porcentagem cai 9,32%. Essa interação é mais fortemente observada quando se tem um aumento no tempo reacional, sendo o efeito mais pronunciado quando ocorre no nível +1 com recuo de 28,41% e um leve recuo de 0,25% para o nível -1, no rendimento.

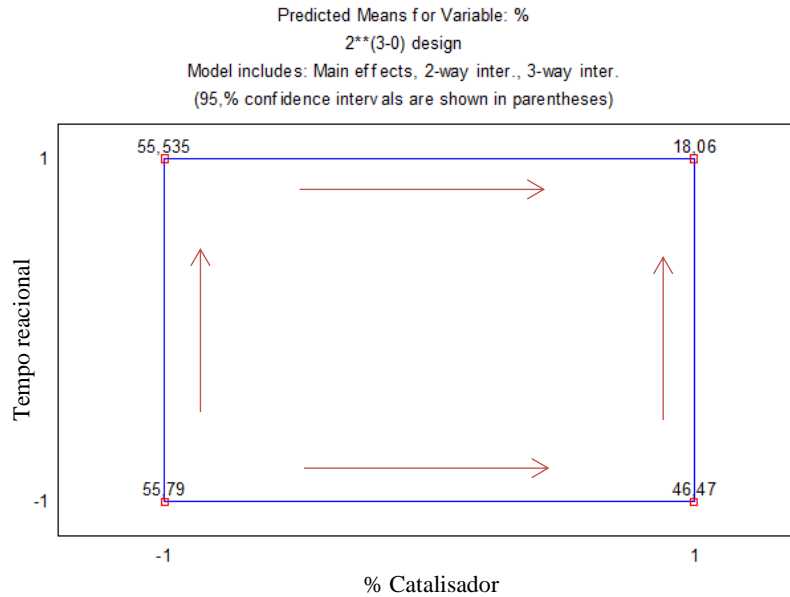


Figura 35. Comportamentos sinérgico da interação % de catalisador vs tempo reacional.
Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 36 verifica-se que quando se aumenta o tempo reacional, ocorre um aumento de 2,38% no rendimento; já quando essa elevação ocorre no nível +1, a porcentagem cai 31,05%. Nesta interação também pode ser observado que quando se tem um aumento na razão molar, este é o efeito mais pronunciado quando ocorre no nível +1 com diminuição de 37,10% e um recuo de 3,67% para o nível +1.

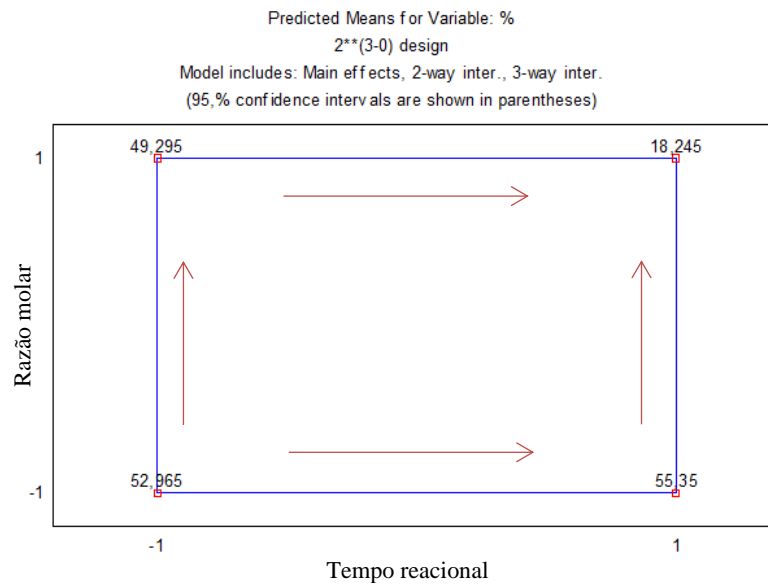


Figura 36. Comportamentos sinérgico da interação tempo reacional (x3) vs razão molar (x1).
Fonte: Programa *Statistic*.

Na Figura 37 percebe-se que quando se aumenta a concentração de catalisador, ocorre uma diminuição de 9,32% no rendimento; quando essa elevação ocorre no nível +1, a porcentagem cai 37,47%. Nesta interação também foi possível observar que quando se aumenta o tempo reacional, sendo o efeito mais pronunciado quando ocorre no nível +1, acarreta uma diminuição de 28,41% e 0,25% para o nível -1.

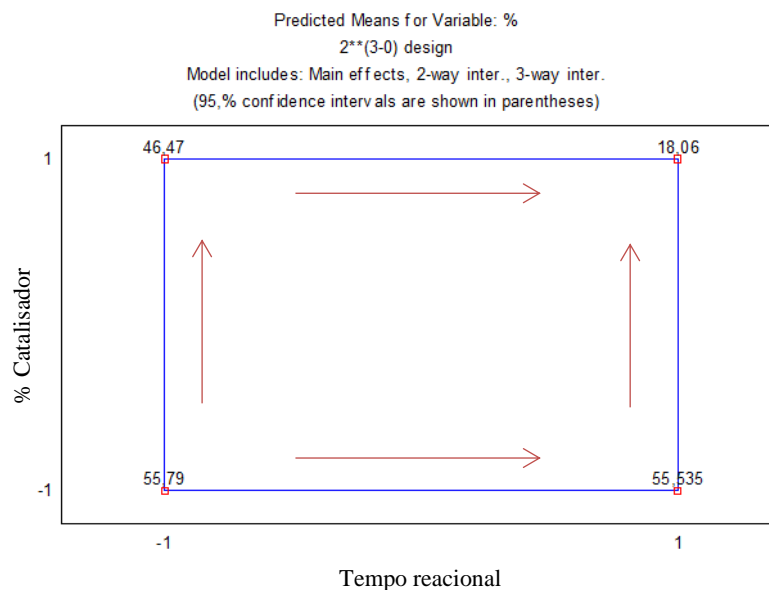


Figura 37. Comportamentos sinérgico da interação tempo reacional vs % de catalisador.
Fonte: Programa *Statistic*.

4.7.2 Aprimoramento dos Testes Catalíticos

Diante dos resultados apresentados pela cromatografia dos biodíeseis obtidos via planejamento experimental e, principalmente, pela análise estatística destes resultados, onde indicam a porcentagem de catalisador como fator de maior influência no processo, optou-se por reduzir a porcentagem de catalisador e verificar o seu comportamento na reação de transesterificação, partindo das condições do Teste 5, que apresentou o maior rendimento entre os testes realizados.

Foram realizados 5 novos experimentos, utilizando 5 porcentagens diferentes de catalisador (1%, 2%, 3%, 4% e 5%), mantendo a razão molar 1:9 e tempo reacional, com um aumento da temperatura para 180°C, partindo da premissa que a temperatura também influenciou na conversão em pouco mais de 85%, sendo este o melhor resultado dos testes do tratamento estatístico realizado. Os resultados de conversão foram obtidos por meio de cromatografia gasosa. Na Figura 38 estão apresentados os valores das conversões em ésteres do óleo de algodão, analisadas por cromatografia gasosa. Os cromatogramas estão apresentados no Apêndice 2.

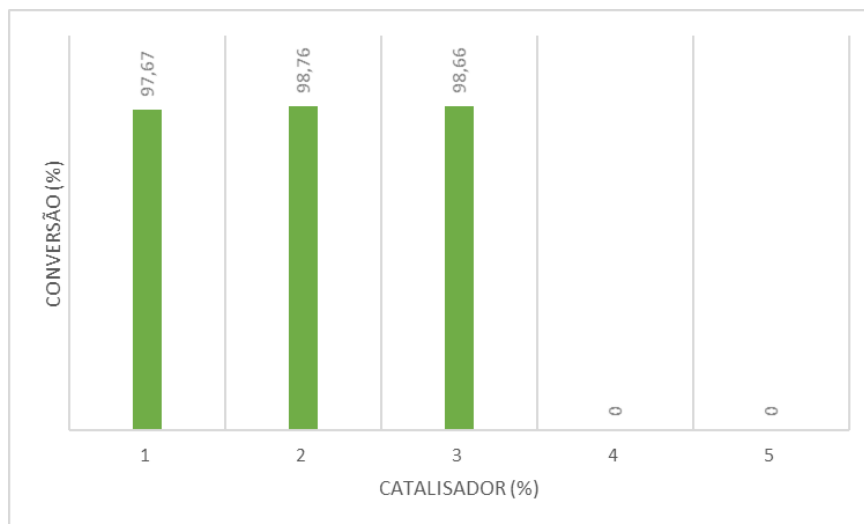


Figura 38. Conversões do óleo de algodão em ésteres obtidas a partir de 1, 2 e 3% de catalisador CaO alternativo e sustentável.

Fonte: Autor (2021).

Dessemelhante dos resultados apresentados pela cromatografia dos biodíeseis obtidos via planejamento experimental, os cromatogramas alcançaram rendimentos para 1, 2 e 3% de 97,67, 98,76 e 98,66%, respectivamente. Já os experimentos em que foram utilizados 4 e 5%,

estes apresentaram uma alta consistência viscosa, visualmente aparente, o que impossibilitou a lavagem, centrifugação e conseqüentemente suas análises de cromatografia. Na Figura 39 estão ilustradas as imagens capturadas do produto resultante após utilização de 4 e 5% de catalisador na reação de transesterificação do óleo de algodão com o CaO proveniente das cascas de ovos.

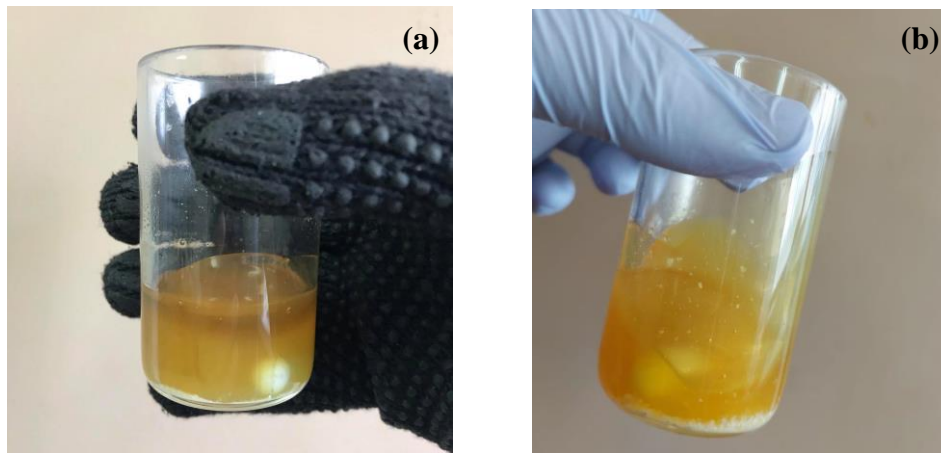


Figura 39. Produtos obtidos após transesterificação do óleo de algodão: (a) 4% de CaO como catalisador alternativo e (b) 5% de CaO como catalisador alternativo.

Fonte: Autor (2021).

Diante dos resultados obtidos, fica evidenciado que a partir de menor concentração de catalisador há um aumento nas conversões, corroborando claramente com os resultados obtidos no gráfico de Pareto, nos gráficos de superfície de resposta linear e curvas de nível de resposta. Isto coloca os produtos obtidos à 1%, 2% e 3% de catalisador acima do limite mínimo de qualidade exigidos por lei regida pela ANP, ASTM e EN (teor de éster *mín.* 96,5%) para utilização comercial do biodiesel em motores do ciclo diesel, comprovando assim sua grande eficácia.

Por outro lado, percebeu-se a grande influência da temperatura especificamente para as reações com 4 e 5 % de catalisador, associado ao “excesso” de catalisador no meio reacional de ambos, o que não favoreceu uma boa cinergia entre os demais componentes da mistura reacional para obter biodeisel. Corroborando com o exposto, na Figura 40 está ilustrado graficamente as conversões em ésteres do óleo de algodão, mantendo a razão molar 1:9, porcentagem de catalisador e tempo reacional, com variação da temperatura entre 65, 90 e 180°C.

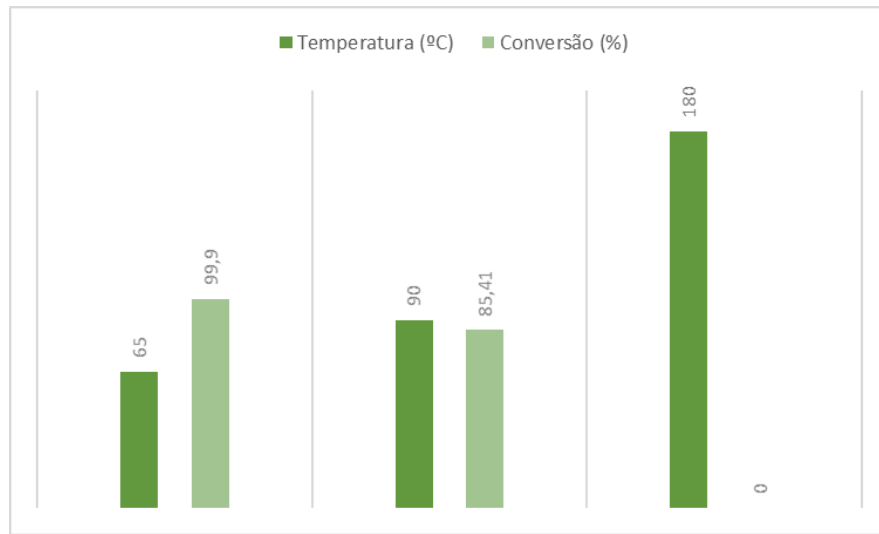


Figura 40. Conversões em ésteres do óleo de algodão nas temperaturas de 65, 90 e 180°C.
Fonte: Autor (2021).

É notório que o rendimento pode receber influência de diversos parâmetros, como a relação molar óleo/álcool, a velocidade de agitação, o tipo de catalisador, o tempo de reação. Mas, considerando que foram preservadas tais variáveis, foi possível admitir que as diferenças entre os rendimentos dos experimentos realizados são significativas para as três temperaturas.

Ademais, na finalidade de proceder e avaliar a capacidade catalítica do CaO oriundo das cascas de ovos como um catalisador heterogêneo sustentável, foi utilizado uma matéria-prima diferenciada, o óleo de cártamo, o qual é inédito na literatura especializada o seu uso associado a este tipo de catalisador alternativo, objeto de estudo deste trabalho. As reações foram executadas levando em consideração as condições otimizadas e também na finalidade de explorar o efeito de mais variáveis independentes, dessa vez o tempo e a temperatura. As condições reacionais estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Faixas das variações para os testes catalíticos.

Testes	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)
Teste 1	65	1
Teste 2	65	2
Teste 3	180	1
Teste 4	180	2

Fonte: Autor (2021).

As reações catalíticas basearam-se na utilização 10 g de ácido graxo (óleo de cártamo) e 2% de catalisador, em relação ao peso óleo/álcool. Foram seguidos os mesmos cálculos estequiométricos utilizados nos experimentos para óleo de algodão. Na Figura 41 estão ilustradas as imagens capturadas das reações realizadas com o óleo de cártamo e CaO.

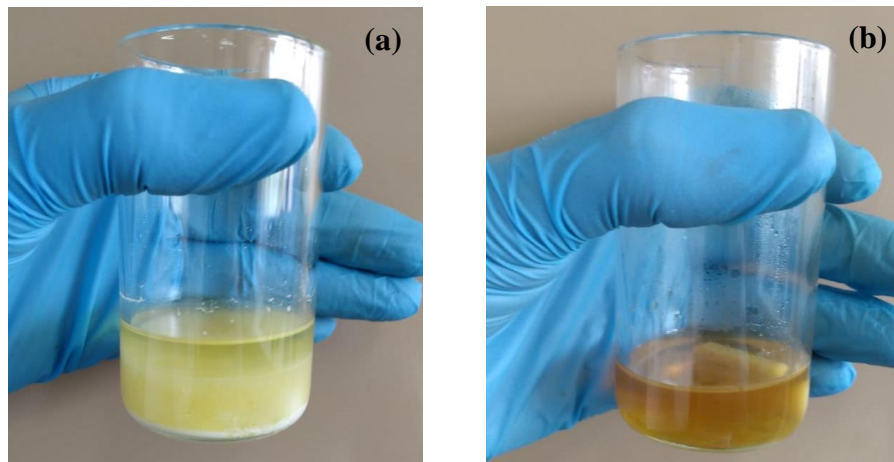


Figura 41. Produtos obtidos após transesterificação do óleo de cártamo: (a) 65°C por 1h e (b) 180°C por 1h.

Fonte: Autor (2021).

Na Figura 42 estão apresentados graficamente as conversões obtidas na transesterificação do óleo de cártamo de padrão industrial.

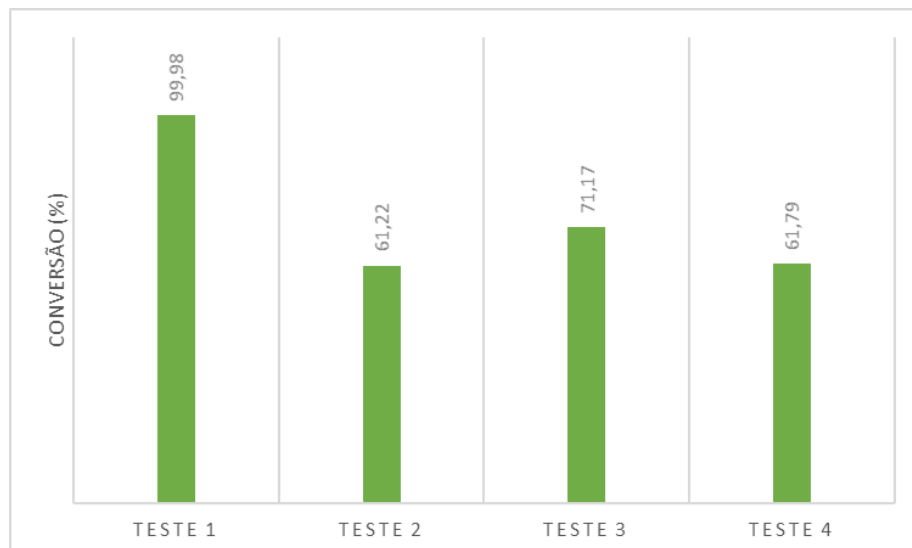


Figura 42. Conversões em ésteres do óleo de cártamo para os diferentes testes catalíticos.

Fonte: Autor (2021).

Perante os resultados obtidos, ficou evidenciado a influência mais pronunciada do aumento do tempo reacional no decréscimo dos valores de conversões em biodiesel, em comparação a variável temperatura. Podendo assim inferir que o tempo de 1h é o suficiente para atingir maiores níveis de conversão, visto que, ao aumentar este tempo ocorre o processo de hidrólise (processo de inversão da reação).

O estudo demonstrou uma boa atividade catalítica do CaO para transesterificação do óleo de cártamo, tendo no produto obtido à 65°C com 1h de reação fornecendo rendimento acima do limite mínimo de qualidade exigidos por lei regida pela ANP, ASTM e EN (teor de éster *mín.* 96,5%) para utilização comercial do biodiesel em motores do ciclo diesel.

4.7.2.1 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FT-IR)

Por meio da interpretação dos espectros, é possível verificar as bandas de absorção referentes aos grupos funcionais que auxiliaram na identificação das amostras de óleo de algodão, cártamo e dos biodieseis que apresentaram melhores conversões. Na Figura 43 estão ilustrados os espectros de FTIR do óleo de algodão refinado comparado aos seus respectivos biodieseis obtidos, em que é possível observar a intensificação e o surgimento de bandas, as quais são características dos produtos reacionais obtidos (biodiesel).

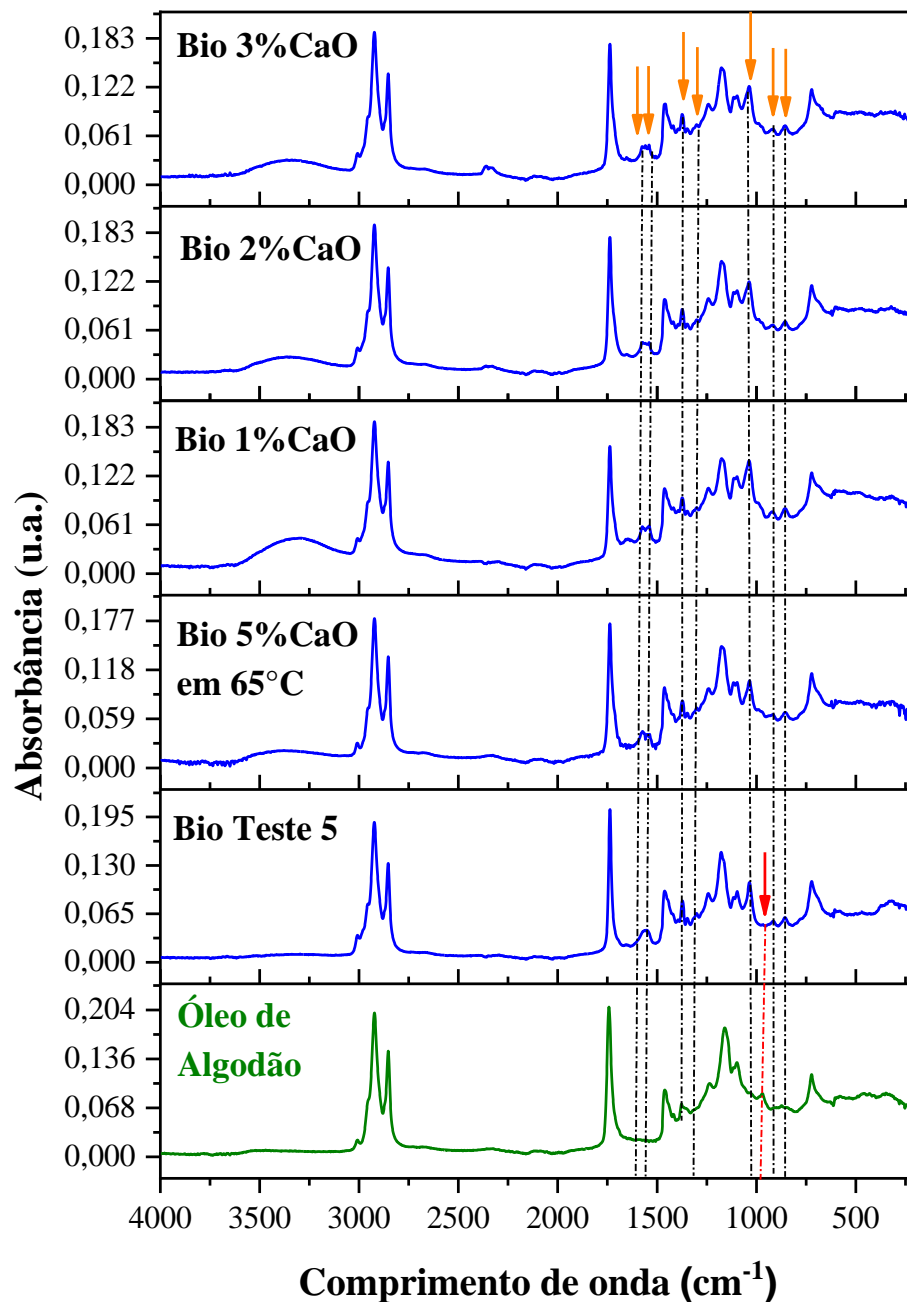


Figura 43. Espectros na região do infravermelho do óleo de algodão e os melhores biodieseis obtidos (% conversão).

Fonte: Autor (2021).

Os espectros do óleo e dos biodieseis de algodão apresentaram estruturas similares as obtidas no estudo de Stossberg (2018). As bandas localizadas na região de $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, são características da região conhecida como “impressão digital” do espectro, que discrimina o biodiesel de sua fonte (LASKAR et al., 2018). As absorções com fortes intensidades em 2800 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} que estão presentes no óleo de algodão e nos biodieseis, podem estar

relacionadas ao estiramento assimétrico de grupos como o CH_2 e CH_3 (STOSSBER, 2018). Outras bandas destacadas estão na região em torno de 1750 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do grupo carbonila $\text{C}=\text{O}$ (CASTRO, 2017; SANTOS, 2016; STOSSBER, 2018).

As absorções entre 1000 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} ilustram o processo de transesterificação, e as bandas em torno de 1400 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} são características da deformação de $\text{O}-\text{CH}_2$ e $\text{O}-\text{CH}_3$ (STOSSBER, 2018). A absorção na região de 983 cm^{-1} descreve a deformação das ligações insaturadas ($\text{HC}=\text{CH}$) (CASTRO, 2017).

Observou-se pico de absorbância obtido em aproximadamente 1200 cm^{-1} , que esteve ausente no espectro do óleo de algodão, sendo atribuído ao alongamento de $\text{O}-\text{CH}_3$, confirmando a formação do biodiesel (LASKAR et al., 2018). Foi observada a presença de banda na frequência de 724 cm^{-1} , tal banda está relacionada com as vibrações de flexão dos grupos $-\text{HC}=\text{CH}-(\text{cis})$, que é uma banda característica de ácidos graxos insaturados de cadeia longa (LEITE et al., 2019).

As bandas existentes na região próxima de 3400 cm^{-1} são referentes as ligações $\text{O}-\text{H}$ presentes na água ou álcool, o que indica que não houve remoção total do álcool, ou que não houve uma secagem efetiva para retirada da água (CASTRO, 2017).

Na Figuras 44 encontram-se os espectros vibracionais na região do infravermelho referentes ao óleo de cártamo e aos biodieseis produzidos a partir desta matéria-prima alternativa.

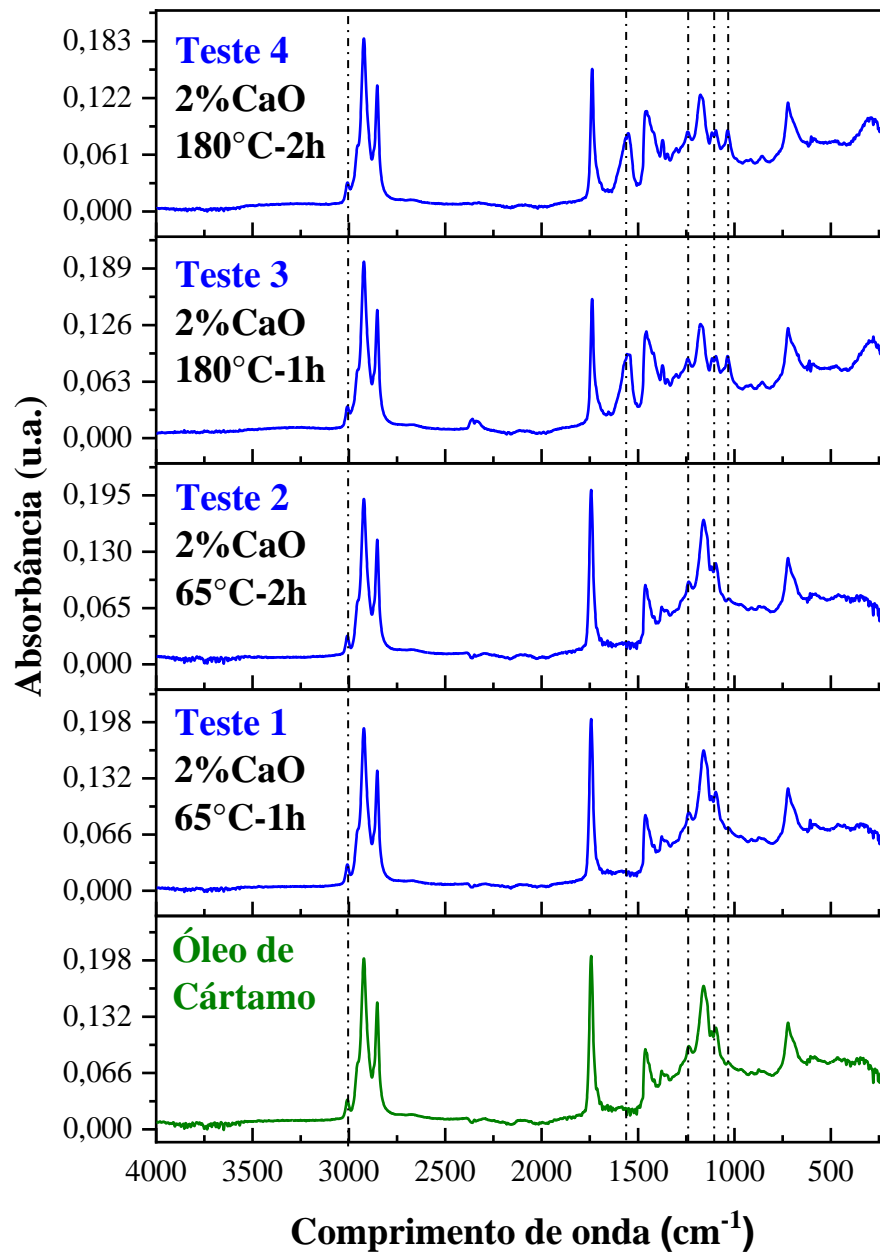


Figura 44. Espectros na região do infravermelho do óleo de cártamo e os biodieseis obtidos.
Fonte: Autor (2021).

Pode-se observar bandas de absorção em comum em todos os espectros obtidos, como a presença da banda localizada em torno de 3010 cm^{-1} correspondente à vibração de alongamento da ligação dupla *cis* olefínica, $-\text{C} = \text{CH}$ (*cis*-), de ligações duplas em ácidos graxos insaturados (LEITE et al., 2019; OUANJI et al., 2016).

As bandas localizadas entre 2900 e 2800 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H presente nos grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente (OUANJI et al., 2016).

Foi observada a presença de outras bandas relevantes. A banda localizada na faixa de 1745 cm^{-1} corresponde ao alongamento do grupo carbonil $\text{C}=\text{O}$ dos triglicérides, já as bandas na faixa de aproximadamente de 1200 cm^{-1} , 1150 cm^{-1} e $1090,86\text{ cm}^{-1}$, ausentes no espectro do óleo de cártamo e teste 1, podem ser atribuídas às vibrações de alongamento do grupo de ésteres ($\text{C}-\text{O}$) (LEITE et al., 2019; OUANJI et al., 2016). Resultados obtidos nestas bandas estão em concordância com a literatura, onde de acordo com Rosset e Perez-Lopez (2019) ocorre o surgimento de banda na região de $1150\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ quando o éster é formado.

Observou-se a presença de uma banda forte em aproximadamente 1600 cm^{-1} , caracterizada principalmente pela deformação de água adsorvida (UCHOA, 2017; ARCEO, 2012). Assim como nos espectros referentes ao algodão, foi possível observar a presença de banda localizada no entorno de 720 cm^{-1} , atribuída à sobreposição da vibração do metileno (CH_2) e à vibração fora do plano das olefinas cis-dissubstituídas (PONTES et al., 2020).

5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento do CaO oriundo da casca de ovo foi obtido com sucesso através da calcinação em diferentes temperaturas de calcinação utilizando forno mufla. Por meio da caracterização da difração de raios X verificou-se que a partir da temperatura de 800°C ocorre a completa transformação de carbonato de cálcio em óxido de cálcio. Entretanto, mediante as de Distribuição Granulométrica e Potencial Zeta comprovou-se que a amostra calcinada à 900°C possuía melhores condições devido a maior estabilidade apresentada, sendo então adotada esta amostra de CaO para a realização dos testes catalíticos.

O planejamento experimental permitiu estudar a influência das variáveis na reação de transesterificação de acordo com a porcentagem de catalisador, a razão álcool/óleo e tempo reacional, possibilitando avaliar o sistema de maneira multivariada levando identificação das variáveis que influenciaram significativamente o sistema experimental. Observou-se que a (%) porcentagem de catalisador foi o que mais afetou os valores de resposta (a conversão em ésteres) do estudo estatístico.

A atividade catalítica do catalisador à 900°C foi verificada através da reação de transesterificação etílica do óleo de algodão, dentro dos 8 ensaios realizados o melhor resultado alcançou uma conversão ésteres de 85,41% nas seguintes condições: 5% de catalisador (óleo/álcool), razão molar óleo/álcool 1:9 por 2 horas. Quando se diminuiu a (%) porcentagem de catalisador e dobrou a temperatura, em estudo posterior, alcançou-se rendimentos para 1, 2 e 3% de 97,67; 98,76 e 98,66%, respectivamente. Enquanto que para 4 e 5% obteve-se alta consistência viscosa, impossibilitando a realização de análises. Para óleo de cártamo alcançou-se rendimentos de 99,98 e 61,22% para 65°C por 1h e 2h, respectivamente e 71,17 e 61,79% para 180°C por 1h e 2h.

Conclui-se que foi possível obter CaO da casca de ovo, revelando-se uma fonte potencial de catalisador heterogêneo sustentável para produção de biodiesel, e assim agregando valor a um resíduo pouco valorizado, que geralmente é descartado em aterro sanitário.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, propõe-se as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

- Proceder com testes de reutilização para avaliar o ciclo de vida do catalisador CaO alternativo e sustentável;
- Utilizar outras fontes de matérias-primas para produção de biodiesel com o CaO sustentável;
- Estudo de outras técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análise Térmica por Temperatura Programada de Dessorção (TPD), visando entendimento mais profundo dos sítios ativos do material;
- Estudo cinético para cálculo da energia de ativação (E_a);
- Trabalhar na redução da temperatura de produção do biodiesel, de forma que as condições operacionais de temperatura seja algo em torno de 65°C;
- Estudo de planejamento experimental mediante variações nas proporções de (%) porcentagem de catalisador e adição da variável temperatura.
- Realizar estudos de calcinação e estabilidade contra umidade do CaO;
- Realizar as análises do ponto de fulgor, viscosidade cinemática e estabilidade oxidativa, entre outras, nos biodíesels obtidos no estudo.
- Testar o biodiesel obtido em motor equivalente.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, S. H. Y. S. et al. (2017). **A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 70, n. December, p. 1040–1051, 2017.

ADEKUNLE A. S. et al. (2020). **Biodiesel potential of used vegetable oils transesterified with biological catalysts.** Energy Reports, Volume 6, Pages 2861-2871, ISSN 2352-4847.

ADEPOJU, T. F., IBEH, M. A., BABATUNDE, E. O., & ASQUO, A. J. (2020). **Methanolysis of CaO based catalyst derived from egg shell-snail shell-wood ash mixed for fatty acid methylester (FAME) synthesis from a ternary mixture of Irvingia gabonensis - Pentaclethra macrophylla - Elais guineensis oil blend: An application of simple.** Fuel, 275(May), 117997. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117997>

ADEWALE, P.; DUMONT, M. J.; NGADI, M. (2015). **Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 45, n. May, p. 574–588, 2015.

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCMBUSTIVEIS (ANP). **Resolução ANP no 51, de 25 de novembro de 2015.** Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=310514>>. Acessado em: 18 de Janeiro de 2021.

AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO, GAS NATURAL E BIOCMBUSTIVEIS (ANP) – **Anuário estatístico da ANP, Ano Base 2019.** Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acessado em: 19 de Janeiro de 2021.

AHMAD, S., CHAUDHARY, S., PATHAK, V. V., KOTHARI, R., & TYAGI, V. V. (2020). **Optimization of direct transesterification of Chlorella pyrenoidosa catalyzed by waste egg shell based heterogenous nano – CaO catalyst.** Renewable Energy, 160, 86–97.

AL-GHOUDI, M.A.; SALIH, N.R. (2018). **Application of eggshell wastes for boron remediation from water.** Journal of Molecular Liquids, 256, 599–610, 2018.

AL-SNAFI, A. E. (2015). **The chemical constituents and pharmacological Importance of carthamus tinctorius - an overview.** Journal of Pharmaceutical Biology, v. 5, n. 3, p. 143-166, 2015.

AL SURMI, N. Y.; EL DENGAWY, R. A. H.; KHALIFA, A. H. (2016). **Chemical and nutritional aspects of some safflower seed varieties.** Journal of Food Processing & Technology, v.7, n.5, p.1-5, 2016.

ALVES, B. T. S.; ALBUQUERQUE, J. S.; QUEIROZ, R. N.; SOUSA, B. V.; ALVES, J. J. N.; BRITO, A. L. F. (2017). **Síntese direta do catalisador CeO₂-SBA-15 para reação de transesterificação do óleo de soja.** In: IX Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017, Maceió. 9º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2017.

ALSOHAIMI, I. H., NASSAR, A. M., SEAF ELNASR, T. A., & CHEBA, B. AMAR. (2020). **A novel composite silver nanoparticles loaded calcium oxide stemming from egg shell recycling: A potent photocatalytic and antibacterial activities.** Journal of Cleaner Production, 248, 119274.

AJALA E.O; M.A. AJALA, A.O. AJAO, H.B. SAKA, A.C. OLADIPO. (2020). **Calcium-carbide residue: A precursor for the synthesis of CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaSO₄ solid acid catalyst for biodiesel production using waste lard.** Chemical Engineering Journal Advances, Volume 4, 100033, ISSN 2666-8211

APROBIO. **Associação do Produtores de Biodiesel do Brasil.** Disponível em : <<http://aprobio.com.br/2016/03/23/sancionada-nova-lei-do-biodiesel/>>. Acesso em 08 de Janeiro de 2021.

ARCEO, ÁNGEL ALMARALES. (2012). **Produção de biodiesel mediante o processo de Hidroesterificação da biomassa das microalgas Scenedesmus dimorphus e Nannochloropsis oculata.**2012. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Escola de Química-EQ-2012.

ARUMUGAMURTHY, S.S., SIVANANDI, P., PANDIAN, S., CHOKSI, H., SUBRAMANIAN, D. (2019). **Conversion of a low value industrial waste into biodiesel**

using a catalyst derived from brewery waste: an activation and deactivation kinetic study. Waste Manage. 100, 318–326.

AYODEJI, A. A., OJEWUMI, M. E., RASHEED, B., & AYODELE, J. M. (2018). **Data on CaO and eggshell catalysts used for biodiesel production.** Data in Brief, 19, 1466–1473.

AZEVÊDO, S. H. G. (2017). **Produção de biodiesel em reator de fluxo contínuo a partir do óleo de algodão em condições supercríticas.** 123f.:il. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, RN.

BARBOSA, V. M. (2011). **Efeitos do momento de transferência para o nascedouro e da idade da matriz pesada sobre o status fisiológico de embriões e pintos, rendimento da incubação edesempenho da progênie.**Tese. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.P. 18 a 44

BIDGOLY, R.O. et al. (2018). **Effect of temperature and water potential on *Carthamus tinctorius* L. seed germination: Quantification of the cardinal temperatures and modeling using hydrothermal time.** Industrial Crops & Products, v.113, p.121-127, 2018.

BORAH, M. J., DAS, A., DAS, V., BHUYAN, N., & DEKA, D. (2019). **Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst.** Fuel, 242(January), 345–354.

BORUGADDA, V. B.; GOUD, V.V. (2014). **Thermal, oxidative and low temperature properties of methyl esters prepared from oils of different fatty acids composition: A comparative study.** Thermochimica Acta, v. 577, p. 33-40, 2014.

BRASIL. MME (Ministério de Minas e Energia). **Boletim dos biocombustíveis.** n. 109, maio/jun. 2017. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/>>.

CAMARATTA, R., LIMA, A. N. C., REYES, M. D., FENOLLOSA, M. A. H., MESSANA, J. O., BERGMANN, C. P. (2013). **Evolução microestrutural e propriedades ópticas do TiO₂**

sintetizado por Templates membrana da casca do ovo para aplicação DSSCs. Boletim de pesquisa de materiais. V. 48, p. 1569-1574.

CARVALHO, B.R. et al. (2017). **Galinhas poedeiras: Desenvolvimento genético da poedeira moderna.** 1ª edição. Aprenda Fácil Editora Viçosa, Minas Gerais, 2017.

CASTRO, L. D. S., & BARAÑANO, A. G. (2018). **Aplicação do CaO oriundo da casca de ovo de galinha para a produção de biodiesel: uma revisão.** Revista Eletrônica Perspectivas Da Ciência e Tecnologia - ISSN: 1984-5693, 10, 182.

CASTRO, KAROLINE DE SOUSA. (2017). **Produção de biodiesel a partir do óleo de girassol através da transesterificação por rota metálica, utilizando KI/Zeólita Natural.** 2017. 75 f.: il. Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas da Terra, Instituto de Química. Natal, RN, 2017.

CÉSAR, A. DA S. et al. (2019). **Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil.** Renewable Energy, p. 1147–1157, 2019.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos 2020/2021– v.1, n.1 (2013-) – Brasília : Conab, 2013- v. Mensal** Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>>. Acessado em: 25 de Janeiro de 2021.

CORDEIRO, DIEGO OLIVEIRA. (2019). **Avaliação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir das cascas do ovo, para síntese de biodiesel.** 132 f.: il. Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, RN, 2019.

CORDEIRO, D. O., SILVA, J. E., OLIVEIRA, A. A. S., BATISTA, W. G. S., & BARROS NETO, E. L. (2019). **Influence of Carbonation and Rehydration on Cao Derived From Calcining Chicken Eggshells in the Catalytic Process of Soybean Oil Transesterification.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 13(1), 21–37.

CORDEIRO, C. M. M., HINCKE, M. T. (2016) **Quantitative proteomics analysis of eggshell membrane proteins during chick embryonic development**. *SinceDirect. Journal of Proteomics*, 130, p.11-25.

COSTA, FABIANA LARISSA AMARAL DA. (2020). **Adubação Potássica e Fosfatada na sucessão Cártamo e Soja**. 52f.:il. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2020.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R.H.G.A.; COSTA, A.C.F.M. (2020). **Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale**. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 3026-3042, 2020.

DANTAS, JOELDA. **Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na produção de biodiesel**. 190 f. : il. color. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016

DANTAS, J. (2017). **Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel**. *Revista Matéria*, v. 21, n. 4, p. 1080-1093, jun. 2017.

DIAS, A. P. S., & RAMOS, M. (2021). **On the storage stability of CaO biodiesel catalyst. Hydration and carbonation poisoning**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104917.

DOOSTMOHAMMADI, A., MONSHI, A., SALEHI, R., FATHI, M. H., GOLNIYA, Z., & DANIELS, A. U. (2011). **Bioactive glass nanoparticles with negative zeta potential**. *Ceramics International*, 37(7), 2311–2316.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. (2019). **Embrapa suínos e ovos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/suinos-e-aves/cias/estatisticas/ovos>>. Acessado em : 27 de Janeiro de 2021.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Calcium. (2019). Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/calcium>> Acesso em: 27 de Janeiro de 2021.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. (2020). **Balço Energético Nacional 2020**. Rio de Janeiro: EPE, 2020. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/>> Acesso em: 04 de Janeiro de 2021.

ESPINOSA, L. F. et al. (2018). **Reaproveitamento da Casca de Ovo para Remoção de Íons Cd²⁺** (2015). Disponível em: <[http://www.conhecer.org.br/enciclop/2015b/engenharias/reaproveitamento%20da%](http://www.conhecer.org.br/enciclop/2015b/engenharias/reaproveitamento%20da%20)> Acesso em: 08 de Janeiro de 2021.

EWUNIE A. G., JOHN MORKEN, ODD IVAR LEKANG, ZERIHUN DEMREW YIGEZU. (2020). **Factors affecting the potential of *Jatropha curcas* for sustainable biodiesel production: A critical review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 110500, ISSN 1364-0321.

FACCIO, M. T., KAIC, F., PEREIRA, D., FEDERAL, U., GRANDE, C., FEDERAL, U., GRANDE, R., MEC, E., TRIBOL, E., & OS, R. (2015). **Síntese e caracterização de citrato de níquel pelo método polimerizante**. 4(1), 24–39.

FAOSTAT Database, Food and Agriculture Organization of United Nations. (2018). **Word safflower Production and Import/Export Data**. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>>. Acesso em: 04 de Janeiro de 2021.

FAPESQ - FUNDAÇÃO DE APOIO À PESQUISA DO ESTADO DA PARAÍBA. **Cultivo do cártamo no semiárido é alternativa para produção de biocombustível**. Disponível em: <<http://fapesq.rpp.br/noticias/cultivo-do-cartamo-no-semiarido-e-alternativa-para-producao-de-biocombustivel/>>. Acesso em : 02 de Fevereiro de 2021.

FARID, M., KAMARONZAMAN, F., KAHAR, H., HASSAN, N., HANAFAI, M. F., & SAPAWE, N. (2020). **Materials Today : Proceedings Biodiesel production from waste cooking oil using nickel doped onto eggshell catalyst**. Materials Today: Proceedings, (xxxx).

FAROOQ, M., RAMLI, A., NAEEM, A., MAHMOOD, T., AHMAD, S., HUMAYUN, M., & ISLAM, M. G. U. (2018). **Biodiesel production from date seed oil (*Phoenix dactylifera* L.) via egg shell derived heterogeneous catalyst.** *Chemical Engineering Research and Design*, 132, 644–651.

FAROBIE, O.; LEOW, Z. Y. M.; SAMANMULYA, T.; MATSUMURA, Y. (2017). **In-depth study of continuous production of biodiesel using supercritical 1-butanol.** *Energy Conversion and Management*, v.132, p.410-417.

FERNANDES, R. K. M.; PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M.; PEREIRA, C. A. (2008). **Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental.** *Anais do XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção: A Integração de Cadeias Produtivas com a Abordagem de Manufatura Sustentável*, p. 13-16, 2008.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO; WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Codex Stan 210-1999: standard for named vegetable oils** (Revision: 2001, 2003, 2009. Amendment: 2005, 2011, 2013 and 2015). Roma: FAO, 2015. Disponível em: Acesso em 30 de Janeiro de 2021.

FOROUTAN, R., MOHAMMADI, R., ESMAEILI, H., MIRZAEI BEKTASHI, F., & TAMJIDI, S. (2020). **Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide@magnesium oxide nanocatalyst.** *Waste Management*, 105, 373–383.

GARCIA, C., M.; (2006). **Transesterificação de óleos vegetais.** (Dissertação) – Mestrado em Química. UNICAMP, 2006.

GOH, B. H. H.; ONG, H. C.; CHEAH, M. Y.; CHEN, W. H.; YU, K. L.; MAHLIA, T. M. I. **Sustainability of direct biodiesel synthesis from microalgae biomass: A critical review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, p. 59-74, 2019.

GOLI, J. e SAHU, O. (2018). **Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production.** *Renewable Energy*, 128, 142–154.

GOLLAKOTA, A. R. K., VOLLI, V., & SHU, C. M. (2019). **Transesterification of waste cooking oil using pyrolysis residue supported eggshell catalyst**. *Science of the Total Environment*, 661, 316–325.

GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; et al. (2007). **Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 73, n. 3, p. 317– 326, 2007.

GREBNER D. L.; PETEBETTINGER; JACEK P.SIRY; KEVIN BOSTON. (2022). **Introduction to Forestry and Natural Resources (Second Edition)**. Chapter 4 - Forest products, 2022, Pages 101-129.

GUIMARÃES, PEDRO VINNICIUS CAITANO. (2019). **Transesterificação etílica do óleo de soja residual de fritura utilizando CaO como catalisador**. 2019. 61 f.:il. Obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

HOANG A. T.; MEISAM TABATABAEI; MORTAZA AGHBASHLO; ANTONIO PAOLO CARLUCCI; AYKUT I. ÖLÇER; ANH TUAN LE; ABBAS GHASSEMI. (2021). **Rice bran oil-based biodiesel as a promising renewable fuel alternative to petrodiesel: A review**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Volume 135, 2021, 110204.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Produção de Ovos de Galinha - POG**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 04 de Janeiro de 2020.

IUPAC - **Manual of Symbols and Terminology**, Pure Appl.hem.Soc., Chem., 31, p.578.

KHALID, N. et al. **A comprehensive characterisation of safflower oil for its potential applications as a bioactive food ingredient - A review**. *Trends in Food Science & Technology*, v.66, p.176-186, 2017

KIRUBAKARAN, K., & ARUL MOZHI SELVAN, V. (2018). **Eggshell as heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel from high free fatty acid chicken fat and its working characteristics on a CI engine**. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4490–4503.

LACA, A., LACA, A., E DÍAZ, M. (2017). **Eggshell waste as catalyst: A review.** *Journal of Environmental Management*, 197, 351–359.

LASKAR, I. B., RAJKUMARI, K., GUPTA, R., CHATTERJEE, S., PAUL, B., & ROKHUM, L. (2018). **Waste snail shell derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by the transesterification of soybean oil.** *RSC Advances*, 8(36), 20131–20142.

LEITE, A. I. N.; PEREIRA, C. G.; ANDRADE, J.; VICENTINI, N. M.; BELL, M. J. V.; ANJOS, V. **FTIR-ATR spectroscopy as a tool for the rapid detection of adulterations in butter cheeses.** *LWT - Food Science and Technology*, v. 109, p. 63-69, 2019.

LEITE, F. H. G., ALMEIDA, T. F., FARIA, R. T., & HOLANDA, J. N. F. (2017). **Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste.** *Ceramics International*, 43(5), 4674–4679.

LINO, CATARINA ISABEL DOS SANTOS. (2019). **Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos nanoestruturados para produção de biodiesel.** Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

LIRA, A. S. DE. (2018). **Estudo da cinética e do equilíbrio da adsorção de corante Têxtil sobre a farinha de casca de ovos.** 54f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2018.

LUKIĆ I., J. KRSTIĆ, D. JOVANOVIĆ, D. SKALA. (2009). **Alumina/silica supported K_2CO_3 as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil.** *Bioresour Technol*, 100 (20) (2009), pp. 4690-4696.

LUNA, F. S. M. (2018). **Valorização de resíduo de casca de ovo na obtenção de aluminato de cálcio via ativação mecânica.** 98 f.:il. 85-98. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia.

LIM, S.; TEONG, L. K. (2010). **Recent trends, opportunities and challenges of biodiesel in Malaysia: An overview.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Pulau Pinang, v. , p. 938–954, 2010.

MACEDO, VINICIUS GUILHERME KIESOW. (2018). **Influência do beneficiamento em mesa de gravidade na qualidade física, fisiológica e sanitária de sementes de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.)**. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Sementes, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

MANSIR, N., TEO, S. H., RASHID, U., & TAUFIQ-YAP, Y. H. (2018). **Efficient waste *Gallus domesticus* shell derived calcium-based catalyst for biodiesel production**. *Fuel*, 211(September 2017), 67–75.

MARWAHA, A., P. ROSHA, S.K. MOHAPATRA, S.K. MAHLA, A. DHIR. (2019). **Waste materials as potential catalysts for biodiesel production: current state and future scope**. *Fuel Process. Technol.*, 181 (October), pp. 175-186.

MATOS, ADRIANO SALDIVAR DE.; CARNEIRO, FERNANDO AUGUSTO EBERHART. (2019). **Qualidade do óleo fixo de *Carthamus Tinctorius* L. durante o armazenamento**. TCC (Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal da Grande Dourados, 2019.

MIKOLAJCZYK, A., GAJEWICZ, A., RASULEV, B., SCHAEUBLIN, N., MAURER-GARDNER, E., HUSSAIN, S., LESZCZYNSKI, J., & PUZYN, T. (2015). **Zeta potential for metal oxide nanoparticles: A predictive model developed by a nano-quantitative structure-property relationship approach**. *Chemistry of Materials*, 27(7), 2400–2407.

MILDBRADT, B. G. et al. (2015). **Casca de Ovo Como Fonte de Cálcio para Humanos: Composição Mineral e Análise Microbiológica**. *Ciência Rural*, v. 45, n. 3, p. 560-566, 2015.

MOHADESI M., B. AGHEL, M. MALEKI, A. ANSARI. (2020). **The use of KOH/Clinoptilolite catalyst in pilot of microreactor for biodiesel production from waste cooking oil**. *Fuel*, 263, Article 116659.

MOREIRA, D. C. (2016). **Uso de óleos vegetais puros como combustíveis para motores diesel.** Desafios, Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins, v. 2, n. 2, p. 240-251, Junho, 2016.

NAGABHUSHANA, K.R. et al. (2017). **Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells.** Journal Radiation Physics and Chemistry, v.138, p.54-59, India.

NEVES, ALLAN MARTINS. (2017). **Análises da molhabilidade e da adsorção de tensoativos em rocha calcária.** 82 f.:il. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Pós -Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal,RN, 2017.

NEVES, A. C. R. S. (2005). **Maximização do fluxo operacional em incubatórios comerciais.** VII Simpósio Goiano de Avicultura e II Simpósio Goiano de Suinocultura – AVESUI Centro-Oeste, Seminários Técnicos de Avicultura ,Setembro – Goiânia. GO.

NGAOSUWAN, K., CHAIYARIYAKUL, W., INTHONG, O., KIATKITTIPONG, W., WONGSAWAENG, D., & ASSABUMRUNGRAT, S. (2021). **La₂O₃/CaO catalyst derived from eggshells: Effects of preparation method and La content on textural properties and catalytic activity for transesterification.** Catalysis Communications, 149, 106247.

NIRAJ S. TOPARE, KIRAN D. PATIL. (2021). **Biodiesel from waste cooking soybean oil under ultrasonication as an alternative fuel for diesel engine.** Materials Today: Proceedings, 2021.

NOR, M., NOR, I., NURAIN, P., MEGAT, S., KAMAL, M., AFIQ, M., RASMADI, A., ADZHAR, M. H., ZAKARIA, M. A., SYAHIRA, A., TAUFEEK, A., SHAHIRAH, N., NASIR, M., & ALIKASTURI, A. S. (2020). **Production of biodiesel from palm oil refinery pilot plant waste using Ni / CaO (ES) catalyst.** Materials Today: Proceedings, xxxx, 4–11.

NUNES, ANA LUIZA BARRACHINI. (2018). **Interesterificação de óleo de soja para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos catalisada por óxido de cálcio.** 60 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

NYS, Y., GAUTRON, J. (2007). **Structure and formation of the eggshell**. In: Huopalati, R., Lopez-Fandino, R., Anton, M., Schade, R. (Eds.), *Bioactive Egg Compounds*. ~ Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (Germany), pp. 99e102.

NOUEDA N., Y. L. BONZI-COULIBALY, AND I. W. K. OUÉDRAOGO. (2017). **Deactivation Processes, Regeneration Conditions and Reusability Performance of CaO or MgO Based Catalysts Used for Biodiesel Production—A Review**. *Mater. Sci. Appl.*, vol. 8, no. 1, pp. 94–122, 2017.

OLIVEIRA, FLÁVIA COSTA. (2019). **Otimização de produção de biomassa para extração lipídica utilizando estirpesda microalga *Scenedesmus sp.*** f.: il. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis, 2019.

OLKIEWICZ, M.; TORRES, C. M.; JIMÉNEZ, L.; FONT, J.; BENGGOA, C. **Scale-up and economic analysis of biodiesel production from municipal primary sewage sludge**. *Bioresource technology*, v. 214, p. 122-131, 2016.

OUANJI, F., KHACHANI, M., BOUALAG, M., KACIMI, M., & ZIYAD, M. (2016). **Large-scale biodiesel production from Moroccan used frying oil**. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(45), 21022–21029.

PANAGIOTOU, E., KAFKA, N., KOUTSOKERAS, L., KOUIS, P., NIKOLAOU, P., CONSTANTINIDES, G., & VYRIDES, I. (2018). **Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water**. *Journal of Cleaner Production*, 178, 419–428.

PANDIT, P. R., & FULEKAR, M. H. (2017). **Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimized by response surface methodology.** Journal of Environmental Management, 198, 319–329.

PAVITHRA, K. P. et al. (2016). **Correlation and Path Analysis Studies in Safflower (*Carthamus tinctorius L.*) Germplasm.** Research Journal of Agricultural Sciences, v.7, n.2, p. 428-432, 2016.

PAVLOVIĆ, S. M., MARINKOVIĆ, D. M., KOSTIĆ, M. D., JANKOVIĆ-ČASTVAN, I. M., MOJOVIĆ, L. V., STANKOVIĆ, M. V., & VELJKOVIĆ, V. B. (2020). **A CaO/zeolite-based catalyst obtained from waste chicken eggshell and coal fly ash for biodiesel production.** Fuel, 267(September 2019), 117171.

PEREIRA, F. A. R. (2010). **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação de Mestrado, P. 117, Química Inorgânica, pela Universidade Federal da Paraíba, 2010.

PONTES, J. R. M., LEAL, E., & COSTA, A. C. F. M. (2020). **Estudo da atividade catalítica do compósito cerâmico magnético γ -Fe₂O₃/Ba₃Co₂Fe₂₄O₄₁ para produção de biodiesel.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 15, n. 1 (2020) 43-49.

PRIMAZ, C. T. (2018). **Valorização de resíduos agroindustriais de café e algodão para produção de bio-óleo e biochar.** 235 f. Tese (Doutorado em Ciências dos Materiais) - Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.

PUTRA, M. D., IRAWAN, C., UDIANTORO, RISTIANINGSIH, Y., & NATA, I. F. (2018). **A cleaner process for biodiesel production from waste cooking oil using waste materials as a heterogeneous catalyst and its kinetic study.** Journal of Cleaner Production, 195, 1249–1258.

RABELO, SABRINA NOGUEIRA. (2015). **Produção de biodiesel em um reator de micro-ondas utilizando catálise homogênea e heterogênea, e o desenvolvimento de modelos quimiométricos para quantificação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Minas Gerais.

RAHEEM, A., LIU, H., JI, G., & ZHAO, M. (2019). **Gasification of lipid-extracted microalgae biomass promoted by waste eggshell as CaO catalyst.** *Algal Research*, 42(June), 101601.

RAHMAN, W. U., FATIMA, A., ANWER, A. H., ATHAR, M., KHAN, M. Z., KHAN, N. A., & HALDER, G. (2019). **Biodiesel synthesis from eucalyptus oil by utilizing waste egg shell derived calcium based metal oxide catalyst.** *Process Safety and Environmental Protection*, 122, 313–319.

RANGEL, NELLY VANESSA PEREZ. (2020). **Biodiesel de babaçu, óleo residual e gordura suína: análise da estabilidade oxidativa e potencial corrosivo quando aditivados.** 54 f.: il. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza/CE.

RAPHAEL, JUAN PIERO ANTONIO; ROSOLEM, CIRO; ECHER, FABIO R. (2019). **Mapeamento da produção no algodoeiro: Embasamentos e realização a campo.** Instituto Mato-grossense do Algodão: Cuiabá (MT), 2019. 193 p: il.; 14,8 x 21 cm

RESENDE, I. T. F. DE, ANDRADE, V. C. V., CORIOLANO, D. L., OLIVEIRA, A. C. DE M., GONÇALVES, D. P., YERGA, R. M. N., FIERRO, J. L. G., BILAL, M., BHARAGAVA, R. N., ROMANHOLO FERREIRA, L. F., ALSINA, O. L. S. DE, & FIGUEIREDO, R. T. (2020). **Use of a solar low-cost open-source controlled plant for WCOEE synthesis based on eggshell catalyst.** *Bioresource Technology Reports*, 11(December 2019), 100430.

RISSO, R. S. (2019). **Reator de membrana catalítica polimérica na produção de biodiesel . Otimização da atividade do CaO como catalisador e soluções para maior eficiência da**

membrana. Tese (Doutorado). Engenharia Química e Bioquímica, Universidade Nova de Lisboa.

RODRIGUES, A. S., & ÁVILA, S. G. DE. (2017). **Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio.** Rev. Virtual Quim., 2017,9 (2), 596-607.

ROCHAT, W., SIRITANON, T., YOOSUK, B., SUDYOADSUK, T., & PROMARAK, V. (2017). **Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand.** Renewable Energy, 101, 937–944.

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

ROSSI, G. Z.; BORGES, I. R.; PEREGO, T. F.; TOLEDO, V. D. M.; FERREIRA, L. F. P. (2018). **Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual.** The Journal of Engineering and Exact Sciences, v. 4, n. 1, p. 101-108, 2018.

SANTOS, M. F. V. (2016). **Produção de biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al₂O₃).** 2016. 95f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SANTOS, J., SANTOS, M. S., PACHECO, E. A., SIMONNE, T., SANTOS, M., OLIVEIRA, A., SOUZA, D., & FRANCISCO, C. (2019). **Oxidação do azul de metileno empregando óxido de ferro suportado em carvão produzido a partir da pirólise lenta da casca da pachira aquatica aubl.** 3, 3–6.

SCABURI, GUSTAVO RINALDO. (2017). **Utilização de resíduos de madeira candeia (eremanthus erythropappus) como antioxidante para biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro Oeste, UNICENTRO. Guarapuava -PR. 2017.

SCHMIDT, N. (2016). **Adsorção Do Verde Brilhante Utilizando Adsorventes Obtidos a Partir De Resíduos Agroindustriais Oriundos Das Empresas Do Município De Santo Antônio Da Patrulha**. 70. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande, Engenharia Agroindustrial - Indústrias Alimentícias.

SEVERINO, L. S., RODRIGUES, S. M. M., CHITARRA, L. G., LIMA FILHO, J. R., CONTINI, E., MOTA, M. M., MARRA, R., ARAGÃO, A. A. (2019). **SÉRIE DESAFIOS DO AGRONEGÓCIO BRASILEIRO (NT3)**. Produto: ALGODÃO -Parte 01: Caracterização e Desafios Tecnológicos.

SHAFIEI, S., OMIDI, M., NASEHI, F., GOLZAR, H., MOHAMMADREZAEI, D., REZAI RAD, M., & KHOJASTEH, A. (2019). **Egg shell-derived calcium phosphate/carbon dot nanofibrous scaffolds for bone tissue engineering: Fabrication and characterization**. *Materials Science and Engineering C*, 100(January), 564–575.

SHAN R., C. ZHAO, P. LV, H. YUAN, AND J. YAO. (2016). **Catalytic applications of calcium rich waste materials for biodiesel: current state and perspectives**. *Energy Conversion and Management*, vol. 127, pp. 273-283, 2016.

SHAN, R., LU, L., SHI, Y., YUAN, H., & SHI, J. (2018). **Catalysts from renewable resources for biodiesel production**. *Energy conversion and management*, 178, p. 277-289, 2018.

SILVA, A. N. E. (2019). **Efeito da adubação nitrogenada em cártamo no semiárido nordestino e percepção de estudantes de agropecuária sobre seu uso**. 60f.:il. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa Regional de Pós-Graduação em Desenvolvimento e Meio Ambiente/Prodema, Natal, RN, 2019.

SILVA, F. N. **Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão**. *Cerâmica*, v. 63, p. 402-412, 2017.

SILVA, JOSÉ ALBERTO BATISTA DA. (2019). **Produção de biodiesel e biolubrificantes: avaliação de novos catalisadores e antioxidantes naturais**. 170.f.: il Tese (Doutorado) –

Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

SILVEIRA, E. S. J.; POZZO, D. M. D.; SANTOS, R. F.; TOKURA, L. K.; SECCO, D.; **Influência alelopática do extrato aquoso de folhas de Citronela (*Cymbopogon*) sobre a germinação e desenvolvimento inicial de quatro genótipos conhecidos de Cártamo (*Carthamus tinctorius* L.)**. Acta Iguazu, v. 6, n. 5, p. 197-206, 2017. Disponível em: <http://erevista.unioeste.br/index.php/actaiguazu/article/view/18946/12499>. Acesso em: 01 de Fevereiro de 2020.

SINGH, H., SHARMA, A., KUMAR, N., & SINGH, Y. (2021). **Biodiesel yield and properties optimization from Kusum oil by RSM**. Fuel, 291(January), 120218.

SINGH, T. S., & VERMA, T. N. (2019). **Taguchi design approach for extraction of methyl ester from waste cooking oil using synthesized CaO as heterogeneous catalyst: Response surface methodology optimization**. Energy Conversion and Management, 182(December 2018), 383–397.

SIRISOMBOONCHAI, S. et al. (2015). **Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst**. Energy Conversion and Management, v. 95, p. 242–247, 2015.

SREE, G. V., NAGARAJ, P., KALANIDHI, K., ASWATHY, C. A., & RAJASEKARAN, P. (2020). **Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants**. Journal of Cleaner Production, 122294.

STOSSBERG, MISSON MARQUES. (2018). **Produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação por rota metálica utilizando óxido bimetálico (Ca/Nb)**. 2019. 74 f.: il. Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas da Terra, Instituto de Química, Curso de Química Bacharelado. Natal, RN, 2018.

SUAREZ, P. A. Z.; CRUZ, R. S.; MENEGHETTI, S. M. P. (2016). **Tecnologias de produção de biodiesel. Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico**. Lavras: UFLA. p 64-79, 2016.

UCHOA, ANTÔNIA FLAVIA JUSTINO. (2017) **Síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da amêndoa da castanha do caju utilizando catálise heterogênea**. 2017. 94 f. Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2017.

USDA -United States Department of Agriculture. (2019). Disponível em: <<https://usdabrazil.org.br/>>. Acesso em :01 de Fevereiro de 2021.

VIEIRA, L. A. F., PINHO, M. D., PINHEIRO, I. P., & DA SILVA, S. N. (2017). **Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca de ovo de galinha**. The Journal of Engineering and Exact Sciences, 3(8), 1159–1166.

VIRIYA-EMPIKUL, N.; KRASAE, P.; NUALPAENG, W.; YOOSUK, B.; FAUNGNAWAKIJ, K. (2012). **Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes**. Fuel, 92(1), 239–244, 2012.

WORLD ENERGY OUTLOOK .(2018). Disponível em: <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/renewables>. Acesso em: 05 de Janeiro de 2021.

YIN, X. et al. (2016). **Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst**. Energy Conversion and Management, v. 112, p. 199–207, 2016.

YUSUFF, A. S., BHONSLE, A. K., TRIVEDI, J., BANGWAL, D. P., SINGH, L. P., & ATRAY, N. (2021). **Synthesis and characterization of coal fly ash supported zinc oxide catalyst for biodiesel production using used cooking oil as feed**. Renewable Energy.

YUSUFF, A. S., & POPOOLA, L. T. (2019). **Optimization of biodiesel production from waste frying oil over alumina supported chicken eggshell catalyst using experimental design tool**. Acta Polytechnica, 59(1), 88–97.

YUSUFF, A. S., GBADAMOSI, A. O., & POPOOLA, L. T. (2021). **Biodiesel production from transesterified waste cooking oil by zinc-modified anthill catalyst: Parametric optimization and biodiesel properties improvement.** Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(2), 104955.

YUAN, M. H. et al. (2017). **Dependence of cold filter plugging point on saturated fatty acid profile of biodiesel blends derived from different feedstocks.** Fuel, v. 195, p. 59–68, 2017

ZOREL, JOSÉ AUGUSTO. (2019). **Avaliação da fermentação de glicerol por Enterobacter sp. para a produção de hidrogênio e etanol.** 156.:il. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Ouro Preto, Pós-Graduação em Biotecnologia.

APÊNDICE 1

Cromatogramas obtidos para os experimentos executados via planejamento experimental.



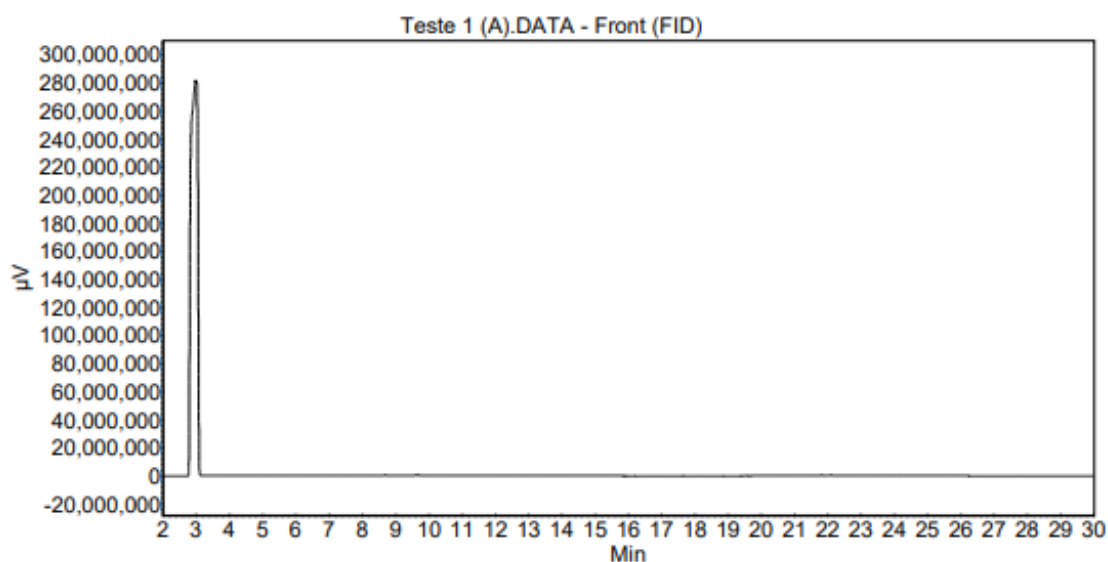
Universidade Federal
de Campina Grande

LaBSMaC
Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos

Cromatograma : Teste 1 (A)

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/14/2021 12:34:02 PM
Processed : 1/14/2021 1:04:05 PM
Printed : 1/14/2021 1:17:25 PM



RESULTADOS

Name	Area [μ V.Min]	Quantity [%]
ESTER	118264.5	50.24
MONOGLICERIDEOS	22766.9	9.04
DIGLICERIDEOS	4239.7	1.78
TRIGLICERIDEOS	91685.5	38.95
Total	236956.7	100.00



Universidade Federal
de Campina Grande

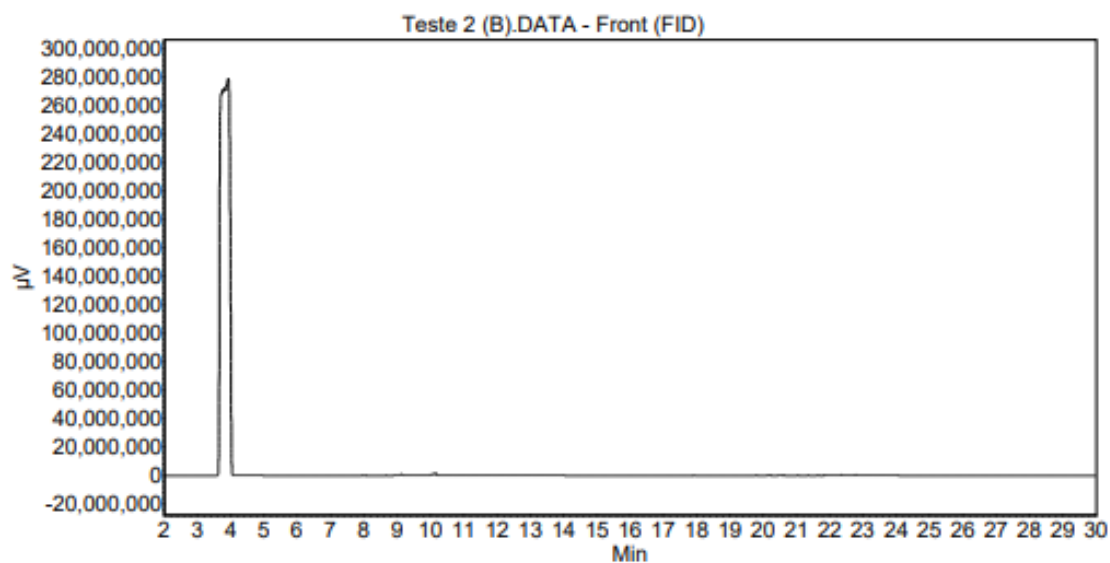
LaBSMaC

Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos

Cromatograma : Teste 2 (B)

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/14/2021 1:19:11 PM
Processed : 1/14/2021 1:49:14 PM
Printed : 1/14/2021 1:54:48 PM



RESULTADOS

Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
ESTER	278536.7	61.34
MONOGLICERIDEOS	42016.8	8.64
DIGLICERIDEOS	3135.8	0.68
TRIGLICERIDEOS	133210.3	29.34
Total	456899.6	100.00



Universidade Federal
de Campina Grande

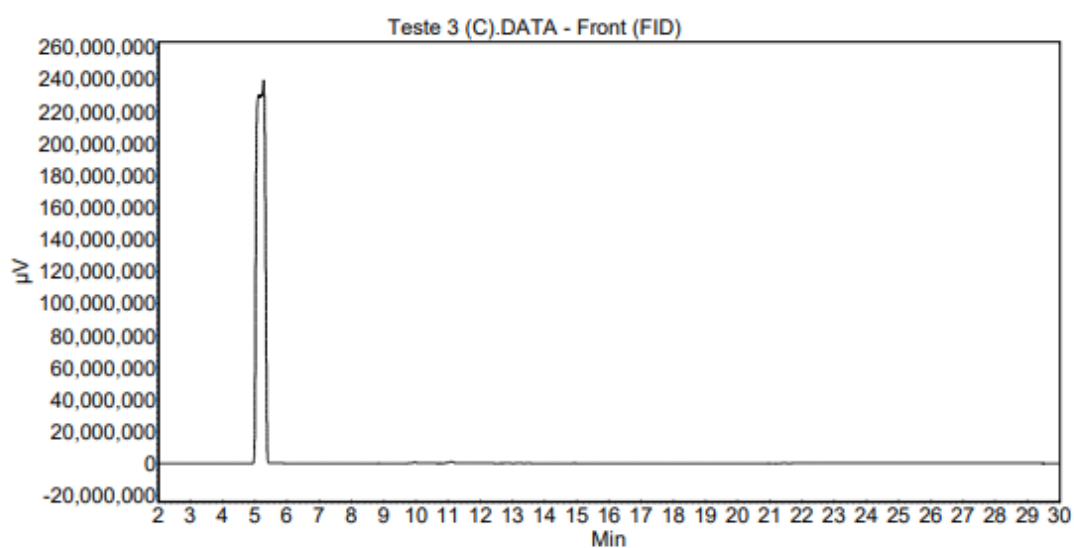
LaBSMaC

Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos

Cromatograma : Teste 3 (C)

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/14/2021 2:03:13 PM
Processed : 1/14/2021 2:33:16 PM
Printed : 1/14/2021 2:36:13 PM



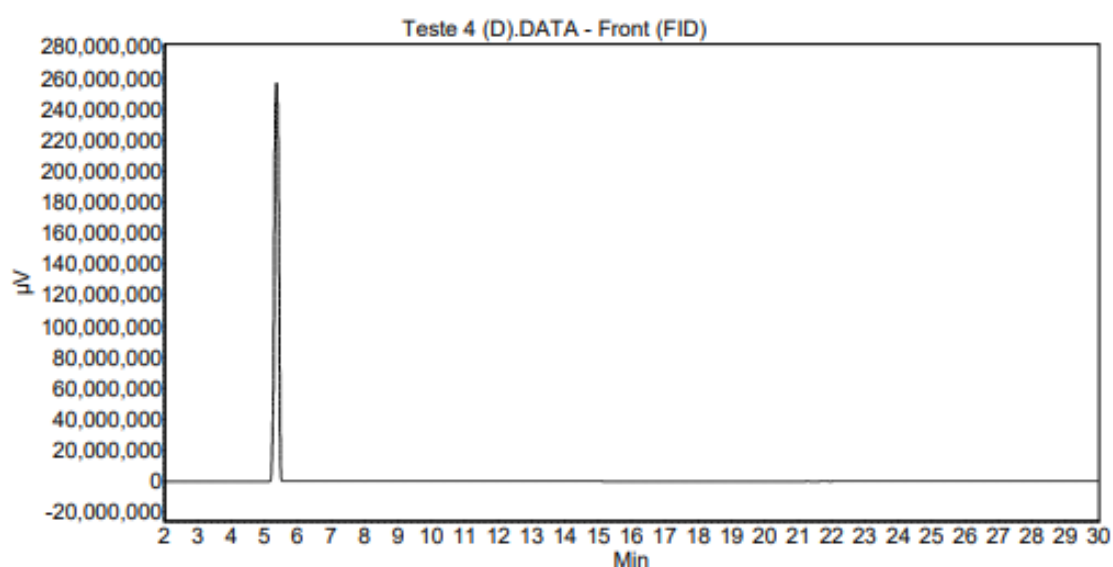
RESULTADOS

Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
ESTER	81975.4	55.69
MONOGLICERIDEOS	21896.4	13.90
DIGLICERIDEOS	420.2	0.28
TRIGLICERIDEOS	44348.3	30.13
Total	148640.4	100.00

Cromatograma : Teste 4 (D)

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/14/2021 2:47:50 PM
Processed : 1/14/2021 3:17:53 PM
Printed : 1/14/2021 3:20:45 PM



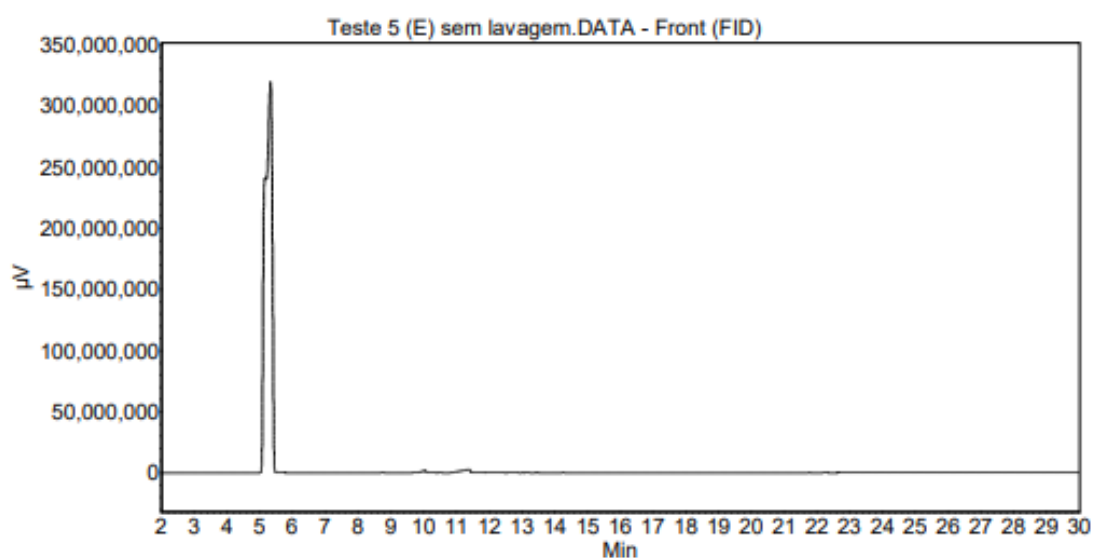
RESULTADOS

	Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
	ESTER	19924.1	37.25
	MONOGLICERIDEOS	24939.7	43.56
	DIGLICERIDEOS	428.4	0.79
	TRIGLICERIDEOS	9839.7	18.40
Total		55131.9	100.00

Cromatograma : Teste 5 (E) sem lavagem

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/14/2021 3:32:06 PM
Processed : 1/14/2021 4:02:09 PM
Printed : 1/14/2021 4:04:48 PM



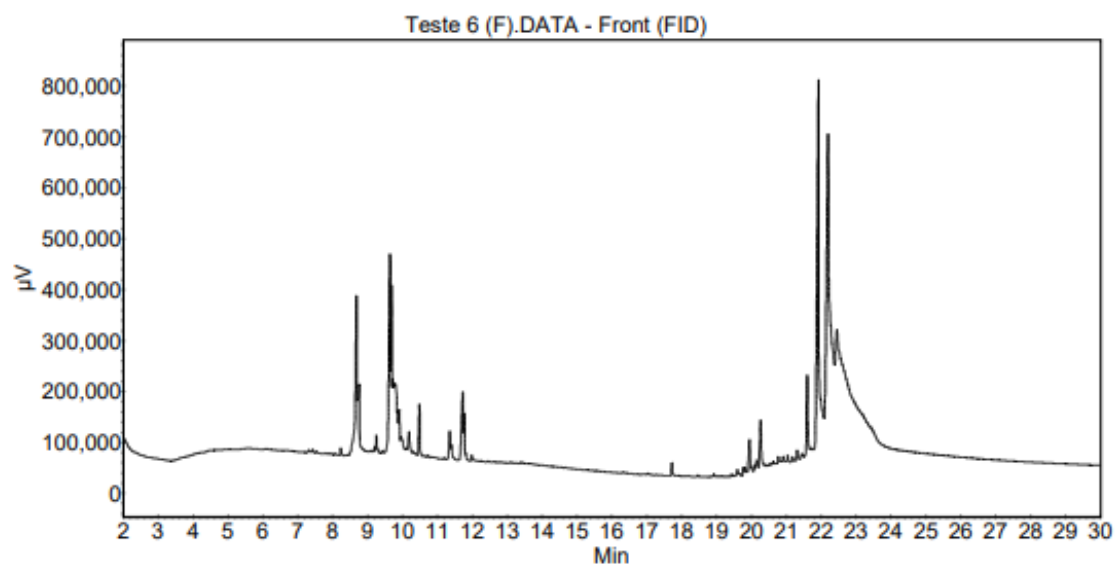
RESULTADOS

	Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
	ESTER	255868.8	85.41
	MONOGLICERIDEOS	33318.6	10.39
	DIGLICERIDEOS	1235.7	0.41
	TRIGLICERIDEOS	11345.8	3.79
Total		301768.7	100.00

Cromatograma : Teste 6 (F)

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/14/2021 4:16:39 PM
Processed : 1/14/2021 4:46:42 PM
Printed : 1/14/2021 4:49:34 PM



RESULTADOS

Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
ESTER	107961.1	25.66
MONOGLICERIDEOS	12529.3	2.78
DIGLICERIDEOS	5383.6	1.26
TRIGLICERIDEOS	295723.6	70.29
Total	421597.6	100.00



Universidade Federal
de Campina Grande

LaBSMaC

Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos

Cromatograma : Teste 7 (G)

Sistema : 450-GC

Método : TEOR DE ESTER

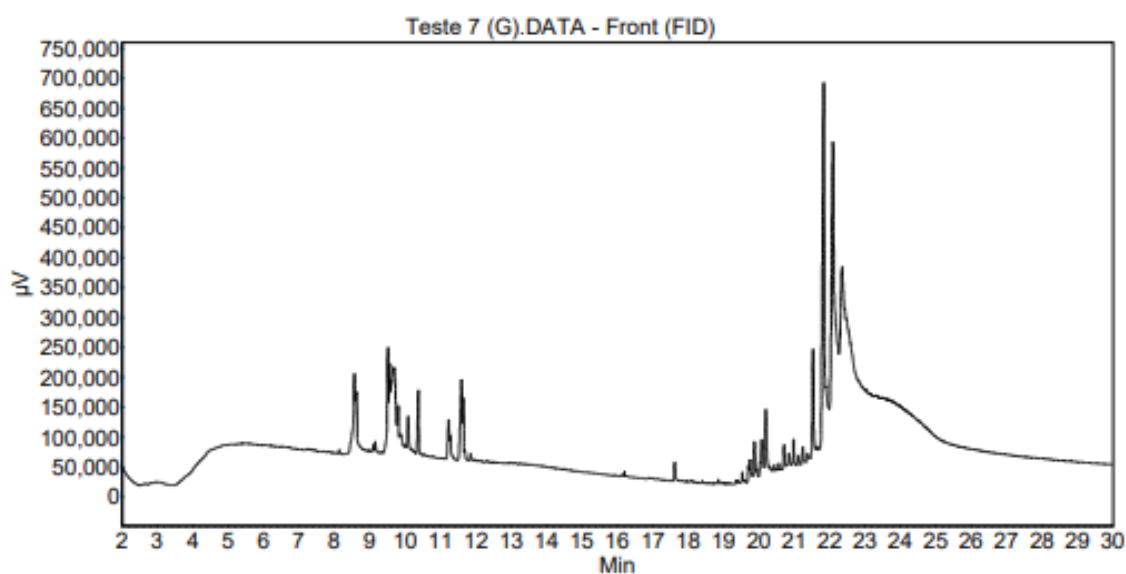
Usuário : Joelda Dantas

Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/15/2021 10:04:05 AM

Processed : 1/15/2021 10:34:08 AM

Printed : 1/15/2021 10:37:11 AM



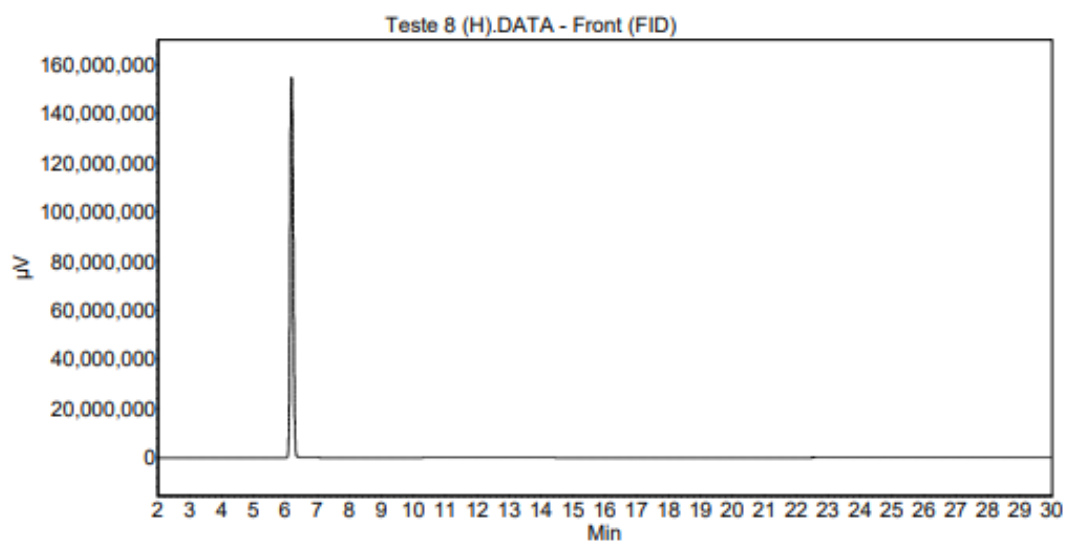
RESULTADOS

Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
ESTER	79265.4	25.29
MONOGLICERIDEOS	2621.9	0.78
DIGLICERIDEOS	10689.8	3.36
TRIGLICERIDEOS	221127.5	70.56
Total	313684.6	100.00

Cromatograma : Teste 8 (H)

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/15/2021 10:48:33 AM
Processed : 1/15/2021 11:18:36 AM
Printed : 1/15/2021 11:21:29 AM



RESULTADOS

	Name	Area [μV.Min]	Quantity [%]
	ESTER	262.5	10.83
	MONOGLICERIDEOS	0.0	0.00
	DIGLICERIDEOS	0.0	0.00
	TRIGLICERIDEOS	2161.5	89.17
Total		2424.0	100.00

APÊNDICE 2

Cromatogramas obtidos para os experimentos com 1, 2 e 3% de catalisador (CaO).



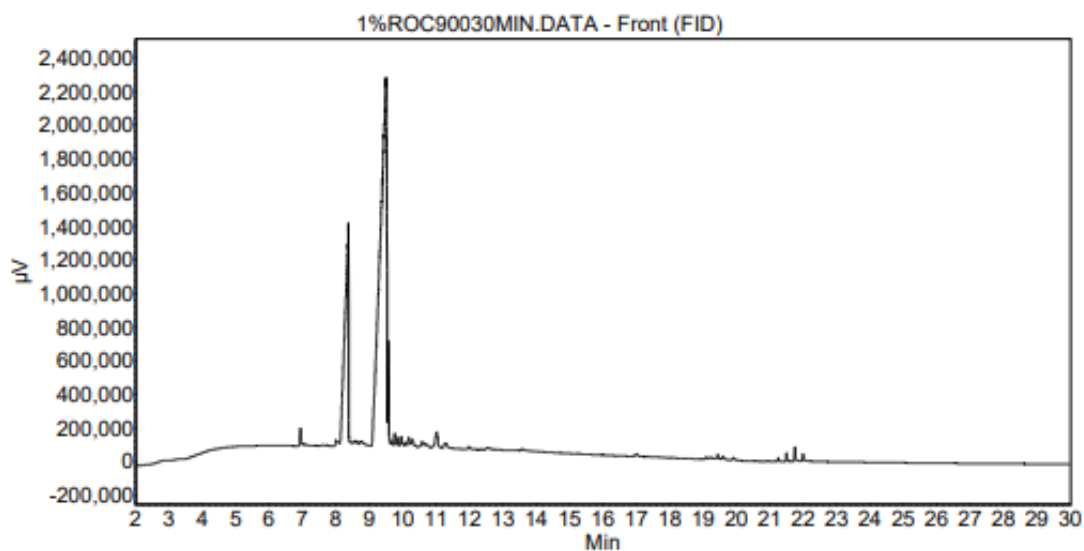
Universidade Federal
de Campina Grande

LaBSMaC
Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos

Cromatograma : 1%ROC90030MIN

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/20/2021 11:29:58 AM
Processed : 1/20/2021 12:00:01 PM
Printed : 1/20/2021 12:02:43 PM



RESULTADOS

Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
ESTER	705746.4	97.67
MONOGLICERIDEOS	1148.8	0.15
DIGLICERIDEOS	6304.6	0.86
TRIGLICERIDEOS	9550.3	1.32
Total	722750.1	100.00



Universidade Federal
de Campina Grande

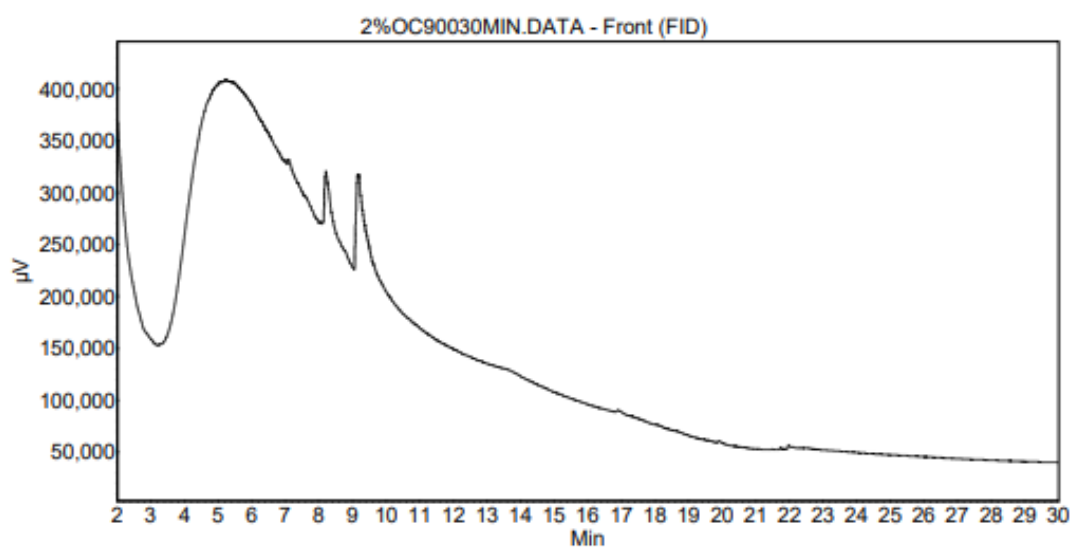
LaBSMaC

Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos

Cromatograma : 2%OC90030MIN

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/20/2021 10:01:21 AM
Processed : 1/20/2021 10:31:24 AM
Printed : 1/20/2021 10:37:06 AM



RESULTADOS

	Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
	ESTER	60441.8	98.76
	MONOGLICERIDEOS	0.0	0.00
	DIGLICERIDEOS	211.3	0.34
	TRIGLICERIDEOS	553.2	0.90
Total		61206.2	100.00



Universidade Federal
de Campina Grande

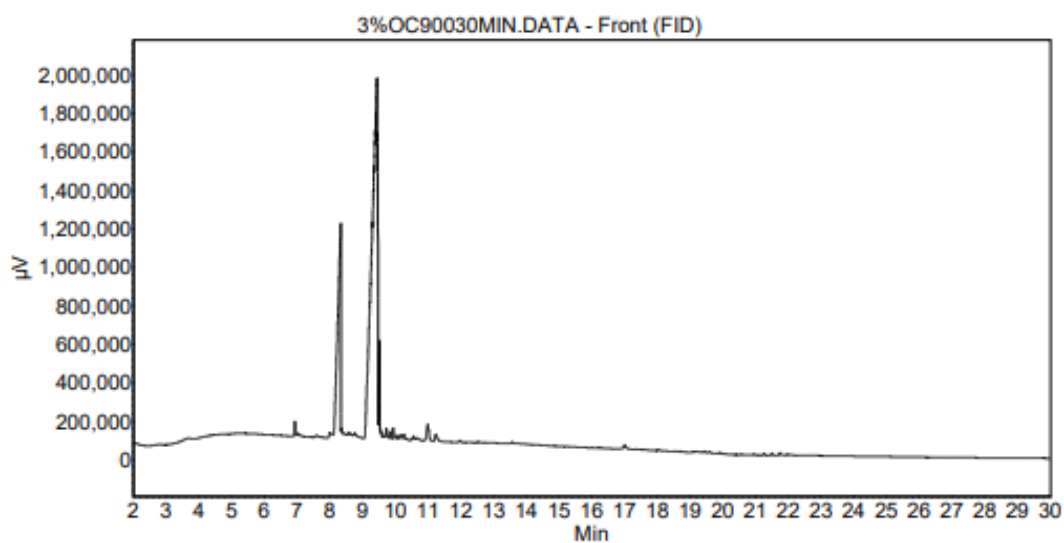
LaBSMaC

Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos

Cromatograma : 3%OC90030MIN

Sistema : 450-GC
Método : TEOR DE ESTER
Usuário : Joelda Dantas
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 1/20/2021 10:45:47 AM
Processed : 1/20/2021 11:15:50 AM
Printed : 1/20/2021 11:19:50 AM



RESULTADOS

Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
ESTER	558927.7	98.66
MONOGLICERIDEOS	993.3	0.16
DIGLICERIDEOS	4042.8	0.70
TRIGLICERIDEOS	2680.1	0.47
Total	566643.9	100.00

ANEXO 1

Ficha cristalográfica #PDF 00-044-1481 para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

DIFFRAC.EVA V3.2 - User: no user logged in - Data: Document

File Edit View Help

Data Command ID View DB View

PDF 00-044-1481

Delete
Select Parent

File

Import from Files

Tool

Search / Match (pattern)
Search by Number
d x by
Tune Cell
Residue
Make Sticks
Make Peaks
Make DIF
Auto-scale
100% Scale
User Database
[hk] Generator

Create

ID View
DB View
Stick Column View

DB View

Delete
Select
 View is Printable
Print Preview

Database #: PDF 00-044-1481

Calcium Hydroxide

Portlandite, syn
Ca(OH)₂
Quality: Star (*)
Wavelength: 1,54060

General Comments Authors Additional Subfiles

Cell Parameters

System: Hexagonal
Space group: P-3m1 (164)
a: 3,58990 alpha:
b: beta:
c: 4,91600 gamma:
a/b: 1,00000
a/c: 1,36940 Z: 1

Crystal Data

Molecular weight: 74,09
Volume (CD): 54,87
Dx: 2,243
Dm:

I / Icor

2,900

d(Å)	2Theta (°)	I	h	k	l	Comment
4,92200	18,008	72	0	0	1	
3,11100	28,672	27	1	0	0	
2,62700	34,102	100	1	0	1	Strongest line.
2,45800	36,527	1	0	0	2	
1,92710	47,121	30	1	0	2	
1,79540	50,813	31	1	1	0	
1,68640	54,358	14	1	1	1	
1,63830	56,092	1	0	0	3	
1,55410	59,426	3	2	0	0	
1,48200	62,634	9	2	0	1	
1,44890	64,233	7	1	1	2	
1,44890	64,233	7	1	0	3	Line with multiple indexes
1,31350	71,811	6	2	0	2	
1,22860	77,654	1	0	0	4	
1,20980	79,095	2	1	1	3	
1,17520	81,910	2	2	1	0	
1,14290	84,751	5	2	1	1	
1,14290	84,751	5	1	0	4	Line with multiple indexes
1,12740	86,197	2	2	0	3	
1,06010	93,209	3	2	1	2	
1,03630	96,030	2	3	0	0	
1,01390	98,882	2	3	0	1	
1,01390	98,882	2	1	1	4	Line with multiple indexes
0,98330	103,143	1	0	0	5	Less than given I
0,96410	106,066	1	2	0	4	
0,95470	107,579	2	2	1	3	
0,93729	110,521	1	1	0	5	Less than given I
0,89740	118,268	1	2	2	0	

2Th=18,083 d=4,90179 Cnt=243

Ficha cristalográfica #PDF 01-070-4068 para CaO.

DIFFRAC.EVA V3.2 - User: no user logged in - Data: Document

File Edit View Help

Data Command

1D View DB View

Database #: PDF 01-070-4068

Calcium Oxide

Ca O

Quality: Low precision

Wavelength: 1,54060

General Comments Authors Additional Subfiles

Cell Parameters		Crystal Data	
System:	Cubic	Molecular weight:	56,08
Space group:	Fm-3m (225)	Volume (CD):	111,08
a:	4,80710	alpha:	
b:		beta:	
c:		gamma:	
a/b:	1,00000	I / Icor	
a/c:	1,00000	Z:	4
			4,400

d(Å)	2Thet... 0	I	h	k	l	Comment
2,77538	32,228	416	1	1	1	
2,40355	37,384	1000	2	0	0	
1,69957	53,903	498	2	2	0	
1,44940	64,208	124	3	1	1	
1,38769	67,435	125	2	2	2	
1,20177	79,729	47	4	0	0	
1,10282	88,611	38	3	3	1	
1,07490	91,553	108	4	2	0	
0,98124	103,446	74	4	2	2	
0,92513	112,742	28	5	1	1	
0,84978	130,043	25	4	4	0	
0,81255	142,885	34	5	3	1	
0,80118	148,080	57	4	4	2	

2Th=48,443 d=1,87757

Ficha cristalográfica #PDF 00-024—0027 para CaCO₃.

DIFFRAC.EVA V3.2 - User: no user logged in - Data: Document

File Edit View Help

Data Command ID View DB View

PDF 00-024-0027

Delete
Select Parent

File

Import from Files

Tool

Search / Match (pattern)
Search by Number
d x by
Tune Cell
Residue
Make Sticks
Make Peaks
Make DIF
Auto-scale
100% Scale
User Database
[hkl] Generator

Create

ID View
DB View
Stick Column View

DB View

Delete
Select
View is Printable
Print Preview

Database #: PDF 00-024-0027

Calcium Carbonate

Calcite

Ca CO₃

Quality: Calculated

Wavelength: 1,54060

General Comments Authors Additional Subfiles

Cell Parameters

System: Rhombo.H.axes
Space group: R-3c (167)

a: 4,99000 alpha:
b: beta:
c: 17,00200 gamma:
a/b: 1,00000
a/c: 3,40721 Z: 6

Crystal Data

Molecular weight: 100,09
Volume (CD): 366,63
Dx: 2,722
Dm:

I / Icor

d(Å)	2Theta (°)	I	h	k	l	Comment
3,85200	23,071	29	0	1	2	
3,03000	29,455	100	1	0	4	Strongest line.
2,83400	31,544	2	0	0	6	
2,49500	35,966	7	1	1	0	
2,28400	39,420	18	1	1	3	
2,09400	43,167	27	2	0	2	
1,92610	47,147	4	0	2	4	
1,90710	47,646	17	0	1	8	
1,87260	48,580	34	1	1	6	
1,62590	56,558	2	2	1	1	
1,60400	57,402	15	1	2	2	
1,58210	58,272	2	1	0	10	
1,52470	60,691	3	2	1	4	
1,50610	61,521	2	1	1	9	
1,44050	64,653	5	3	0	0	
1,41680	65,870	3	0	0	12	
1,33610	70,414	3	0	2	10	
1,17790	81,682	3	2	1	10	
1,15360	83,785	3	1	3	4	
1,14170	84,861	3	2	2	6	
1,04710	94,724	2	4	0	4	
1,04400	95,095	2	3	1	8	

2Th=29,813 d=2,99442 Cnt=3754

Ficha cristalográfica #PDF 00-061-0390 para CaCO₃ (Aragonite).

DIFFRAC.EVA V3.2 - User: no user logged in - Data: Document

File Edit View Help

Data Command

PDF 00-061-0390

Delete
Select Parent

File

Import from Files

Tool

Search / Match (pattern)
Search by Number
d x by
Tune Cell
Residue
Make Std's
Make Peaks
Make DIF
Auto-scale
100% Scale
User Database
[hkl] Generator

Create

ID View
DB View
Stick Column View

DB View

Delete
Select
 View is Printable
Print Preview

Database #: PDF 00-061-0390

Calcium Carbonate

Aragonite

Ca C O₃

Quality: Star (*)

Wavelength: 1,54060

General Comments Authors Additional Subfiles

Cell Parameters

System: Orthorhombic
Space group: Pmcn (62)

a: 4,96183 alpha:
b: 7,96914 beta:
c: 5,74285 gamma:
a/b: 0,62263
a/c: 0,72064 Z: 4

Crystal Data

Molecular weight: 100,09
Volume (CD): 227,08
Dx:
Dm:
I / Icor
1,110

d(Å)	2theta (°)	I	h	k	l	Comment
4,21225	21,074	16	1	1	0	
3,98461	22,293	8	0	2	0	
3,39662	26,216	1000	1	1	1	
3,27366	27,219	709	0	2	1	
2,87131	31,123	35	0	0	2	
2,73265	32,746	86	1	2	1	
2,70134	33,136	629	0	1	2	
2,48517	36,113	265	1	0	2	
2,48085	36,179	175	2	0	0	
2,41089	37,266	156	0	3	1	
2,37264	37,890	341	1	1	2	
2,34190	38,407	242	1	3	0	
2,32949	38,619	224	0	2	2	
2,18974	41,192	101	2	1	1	
2,16849	41,614	5	1	3	1	
2,10605	42,908	205	1	2	2	
2,10605	42,908	205	2	2	0	Line with multiple indexes
1,99228	45,491	36	0	4	0	
1,97728	45,856	583	2	2	1	
1,94995	46,536	5	0	3	2	
1,88218	48,317	292	0	4	1	
1,87725	48,452	181	2	0	2	
1,82723	49,867	24	2	1	2	
1,81486	50,230	236	1	3	2	
1,75986	51,915	42	1	4	1	
1,74276	52,463	229	1	1	3	
1,72900	52,913	89	2	3	1	
1,72547	53,030	151	0	2	3	
1,69822	53,949	24	2	2	2	
1,63687	56,146	35	0	4	2	
1,62972	56,414	11	1	2	3	
1,61944	56,804	24	3	1	0	
1,55862	59,237	45	3	1	1	
1,55332	59,459	19	0	3	3	
1,55332	59,459	19	1	4	2	Line with multiple indexes
1,53575	60,209	31	0	5	1	
1,53305	60,326	6	2	3	2	
1,49952	61,821	52	2	4	1	
1,47624	62,906	46	3	2	1	
1,46714	63,341	54	1	5	1	
1,43573	64,894	4	0	0	4	
1,43316	65,025	4	3	0	2	
1,41295	66,073	62	0	1	4	
1,41060	66,197	29	3	1	2	
1,40401	66,548	51	3	3	0	
1,36627	68,638	46	2	4	2	

2Th=37,828 d=2,37635 Cnt=184

