



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



ANGÉLICA OLIVEIRA DE ALENCAR

**USO DO REJEITO DE VERMICULITA ATIVADO COMO ADSORVENTE NA
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA CATALISADO POR CaO DE
CASCAS DE OVOS DE GALINHA**

Orientadora

Prof.^a Dr.^a Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

Coorientadora

Prof.^a Dr.^a Joelda Dantas

João Pessoa - PB
2022

PPGER/ MESTRADO ACADÊMICO/ N° 90

ANGÉLICA OLIVEIRA DE ALENCAR

**USO DO REJEITO DE VERMICULITA ATIVADO COMO ADSORVENTE NA
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA CATALISADO POR CaO DE
CASCAS DE OVOS DE GALINHA**

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 Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Prof.^a Dr.^a Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

Coorientadora

Prof.^a Dr.^a Joelda Dantas

**João Pessoa - PB
2022**

ANGÉLICA OLIVEIRA DE ALENCAR

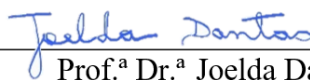
**USO DO REJEITO DE VERMICULITA ATIVADO COMO ADSORVENTE NA
PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA CATALISADO POR CaO DE
CASCAS DE OVOS DE GALINHA**

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 Energias Renováveis, para a obtenção do título de Mestre.

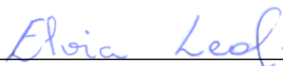
APROVADA EM: 22/02/2022.



Prof.^a Dr.^a Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes
(Orientadora - PPGER/CEAR/UFPB)



Prof.^a Dr.^a Joelda Dantas
(Coorientadora - PPGER/CEAR/UFPB)



Prof.^a Dr.^a Elvia Leal
(Membro Externo - UAEMa/CCT/UFCG)



Prof. Dr. Aldre Jorge Morais Barros
(Membro Externo - UAEB/CDSA/UFCG)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A368u Alencar, Angélica Oliveira de.

 Uso do rejeito de vermiculita ativado como adsorvente na purificação de biodiesel de soja catalisado por CaO de cascas de ovos de galinha / Angélica Oliveira de Alencar. - João Pessoa, 2022. 108 f. : il.

 Orientação: Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes.
 Coorientação: Joelda Dantas.
 Dissertação (Mestrado) - UFPB/CEAR.

 1. Biodiesel. 2. Cascas de ovos. 3. Óxido de cálcio. 4. Rejeito de vermiculita. 5. Purificação por via seca. I. Fernandes, Pollyana Caetano Ribeiro. II. Dantas, Joelda. III. Título.

UFPB/BC

CDU 620.92(043)

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos é apenas uma gota no oceano. Mas, o oceano seria menor se lhe faltasse uma gota.”
(Madre Teresa de Calcutá)

“Conheça todas as teorias, domine todas as técnicas, mas ao tocar uma alma humana, seja apenas outra alma humana”.
(Carl G. Jung)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente por simplesmente TUDO, sem as bênçãos e a proteção do meu pai de eterno amor eu não teria chegado tão longe e a minha mãe Rainha por todo cuidado e proteção em todos os passos que eu trilho nessa vida.

Agradeço aos meus amados pais Agenor e Terezinha, o amor, o incentivo e a confiança que os senhores sempre depositaram em mim me fizeram ser quem sou!!! Inspiro-me e tenho muito orgulho de ser filha de vocês. Aos dois devo todo meu amor, carinho e eterna GRATIDÃO!!!

Agradeço a minha amada irmã Cecília (*In memoriam*) pelo presente mais valioso que me deu em 2021, minha pequena Liz. Tão pequena, tão forte e tão cheia de amor. Toda gratidão e amor para a minha estrela mais brilhante desse céu.

Agradeço e dedico todo este trabalho ao meu anjo da guarda terrestre, Taffarel, meu amor sem sua proteção e sem a leveza que você traz aos meus dias esta caminhada não teria sido tão gratificante e FELIZ. Sem contar que a você devo cada linha escrita aqui. Escreveria infinitas páginas só para dizer o quão importante você tem sido na minha vida e todas elas ainda não seriam suficientes para demonstrar toda a minha gratidão e amor.

Agradeço a professora Joelda Dantas por desde o início ter se mostrado disposta a me ajudar desde a primeira ideia do desenvolvimento do pré-projeto até a escrita de toda a minha dissertação. Agradeço também a professora Pollyana Caetano por também ter me dado a chance de desenvolver todo este trabalho sob sua orientação. A vocês duas, minha gratidão por todos os ensinamentos e por ter me dado a oportunidade de trabalhar com vocês. Obrigada pela compreensão e incentivo, vocês foram essenciais.

Agradeço também a Universidade Federal de Campina Grande e a toda equipe do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) por ter me dado a oportunidade de desenvolver toda a minha pesquisa.

Agradeço e peço para Deus abençoar a todos que contribuíram para a minha formação e participaram de forma direta ou indiretamente de mais uma vitória na minha vida. Cada pessoa que contribuiu é fundamental e faz parte dessa história.

Assim finalizo: “Cada um que passa em nossa vida leva um pouco de nós mesmos, e deixa um pouco de si mesmo. Há os que levam muito, e há os que deixam muito, mas não há os que não deixam nada” (*Antoine de Saint-Exupéry*).

RESUMO

O crescente aumento do aquecimento global e da poluição ambiental decorrente da utilização dos recursos fósseis disponíveis na natureza e dos avanços científico-tecnológicos da sociedade tem motivado o estudo de novas fontes renováveis de energia para suprir as necessidades humanas e ao mesmo tempo reduzir os problemas ambientais. Como alternativas para substituir o petróleo e seus derivados surgem os biocombustíveis, em especial o biodiesel, por ser biodegradável, atóxico e por reduzir as emissões de gases poluentes. Esse biocombustível é comumente obtido pela rota de transesterificação, onde moléculas de triacilgliceróis reagem com álcool para formar biodiesel e glicerol como coproduto. Geralmente essa reação é catalisada por uma base forte homogênea e o seu processo de lavagem final para retirar impurezas é feito com água. Entretanto, a catálise heterogênea e o processo de purificação por adsorvente vêm sendo estudados por apresentarem, respectivamente, a vantagem de reutilizar o catalisador e eliminar etapas de lavagens. Nesse sentido, o presente estudo objetivou obter CaO da calcinação das cascas de ovos de galinha em diferentes temperaturas (650, 700, 800 e 900 °C) por um período de 2 horas, com intuito de avaliar a potencialidade como catalisador nas reações de transesterificação metálica do óleo de soja em biodiesel, além de utilizar um novo método de purificação desse biocombustível a partir do uso de rejeito de vermiculita (adsorvente RVA) como alternativa a tradicional lavagem úmida. Foram realizadas para os resíduos e os catalisadores caracterizações por DRX, FTIR, BET, Densidade Experimental, Potencial zeta, Distribuição Granulométrica, EDX e TGA/DrTGA. Os testes catalíticos foram divididos em quatro (4) etapas para avaliar a conversão em ésteres e o rendimento final do biodiesel (massa do óleo/massa do biodiesel). Na primeira etapa, todos os catalisadores alcançaram elevada conversão em ésteres de 98,27, 98,60, 98,58 e 96,96% para OC65, OC7, OC8 e OC9, respectivamente. No entanto, os resultados de rendimento final (m/m) após lavagem úmida se mostraram relativamente baixos, apresentando o maior valor de 34,30% para o biodiesel catalisado pelo OC7. Desse modo, nas etapas consecutivas foi adotado o catalisador OC7, no entanto, aplicando o processo de lavagem por via seca, usando ineditamente rejeito de vermiculita, para avaliar novamente os dois parâmetros já mencionados. Na segunda etapa a conversão em ésteres foi de 98,46% e o rendimento final aumentou consideravelmente 2,8 vezes quando comparado ao da primeira etapa, obtendo 97,45%. Com intuito de avaliar ainda mais a viabilidade do processo de lavagem a seco, numa terceira e quarta etapa foram realizadas modificações nos parâmetros temperatura da reação e razão molar óleo:álcool. Os resultados obtidos para ambas as etapas foram, respectivamente, de 94,40 e 96,94% de conversão em ésteres, e 95,10 e 84,30% do rendimento final do biodiesel após a lavagem a seco, confirmando a sua eficácia. Ainda, quando realizadas análises físico-químicas de índice de acidez, índice de iodo e densidade, estes resultados foram identificados tais quais os exigidos em relação aos limites para comercialização estabelecidos pelos órgãos reguladores como a ANP. Portanto, dos resultados obtidos, se valida a amostra OC7, produzida com o diferencial da redução dos gastos energéticos envolvidos com processo de calcinação, como potencial catalisador heterogêneo e ambientalmente benéfico para a produção de biodiesel de forma mais sustentável. Além do uso do rejeito RVA como adsorvente na lavagem a seco apresentando as vantagens de aumentar o rendimento final do biodiesel e de reduzir de forma drástica a geração de efluentes aquosos, tornando o processo ecologicamente correto e reduzindo custos.

Palavras-chave: Biodiesel, cascas de ovos, óxido de cálcio, rejeito de vermiculita, purificação por via seca.

ABSTRACT

The growing increase in global warming and environmental pollution resulting from the use of fossil resources available in nature and the scientific-technological advances of society has motivated the study of new renewable sources of energy to meet human needs and at the same time reduce environmental problems. As alternatives to replace petroleum and its derivatives, biofuels appear, especially biodiesel, for being biodegradable, non-toxic and for reducing the emissions of polluting gases. This biofuel is commonly obtained by the transesterification route, where triacylglycerol molecules react with alcohol to form biodiesel and glycerol as a co-product. Usually, this reaction is catalyzed by a strong homogeneous base and its final washing process to remove impurities is done with water. However, heterogeneous catalysis and the adsorbent purification process have been studied because they have, respectively, the advantage of reusing the catalyst and eliminating washing steps. In this sense, the present study aimed to obtain CaO from the calcination of chicken eggshells at different temperatures (650, 700, 800 and 900 °C) for a period of 2 hours, in order to evaluate the potential as a catalyst in the transesterification reactions from soybean oil into biodiesel, in addition to using a new method of purification of this biofuel using vermiculite waste (RVA adsorbent) as an alternative to traditional wet washing. Characterizations by XRD, FTIR, BET, Experimental Density, Zeta potential, Particle size distribution, EDX and TGA/DrTGA were carried out for the residues and the catalysts. The catalytic tests were divided into four (4) steps to evaluate the conversion into esters and the final yield of biodiesel (mass of oil/mass of biodiesel). In the first step, all catalysts achieved high conversion to esters of 98.27, 98.60, 98.58 and 96.96% for OC65, OC7, OC8 and OC9, respectively. However, the final yield results between the mass of soybean oil and the mass of biodiesel obtained from the reaction (m/m) after wet washing were relatively low, with the highest value of 34.30% for biodiesel catalyzed by OC7. Thus, in the consecutive steps, the OC7 catalyst was adopted, however, applying the dry washing process, using vermiculite tailings, to re-evaluate the two aforementioned parameters. In the second stage, the conversion to esters was 98.46% and the final yield increased considerably by 2.8 times when compared to the first stage, obtaining 97.45%. In order to further evaluate the feasibility of the dry cleaning process, in a third and fourth step, modifications were made to the parameters reaction temperature and oil:alcohol molar ratio. The results obtained for both stages were, respectively, 94.40% and 96.94% of conversion into esters, and 95.10% and 84.30% of the final biodiesel yield after dry cleaning, confirming its efficiency. Also, when physical-chemical analyzes of acidity, iodine and density were carried out, these results were identified as required in relation to the limits for commercialization established by regulatory bodies such as the ANP. Therefore, from the results obtained, the OC7 sample, produced with the differential of reducing the energy costs involved with the calcination process, is validated as a potential heterogeneous and environmentally beneficial catalyst for the production of biodiesel in a more sustainable way. In addition to the use of RVA tailings as an adsorbent in dry cleaning, presenting the advantages of increasing the final yield of biodiesel and drastically reducing the generation of aqueous effluents, making the process ecologically correct and reducing costs.

Keywords: Biodiesel, chicken egg shells, calcium oxide, vermiculite waste, dry purification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel até dezembro de 2021.....	21
Figura 2. Produção nacional de ovos entre os anos de 2000-2019 por região.	29
Figura 3. Estrutura da vermiculita.	37
Figura 4. Mudança de coloração após processo de calcinação pelo período de 2 horas: (a) Casca do ovo <i>in natura</i> , (b) Casca do ovo calcinada a 650 °C, (c) Casca do ovo calcinada a 700 °C, (d) Casca do ovo calcinada a 800 °C e (e) Casca do ovo calcinada a 900 °C.....	50
Figura 5. Difratoogramas de raios X da amostra da casca do ovo <i>in natura</i> (CaCO ₃) e dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha após tratamento térmico em diferentes temperaturas.....	51
Figura 6. Espectro de absorção no infravermelho para a amostra da casca do ovo <i>in natura</i> (CaCO ₃).	53
Figura 7. Espectros na região do infravermelho para os catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha à diferentes temperaturas de calcinação.	54
Figura 8. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha: (a) OC65, (b) OC7, (c) OC8 e (d) OC9.....	56
Figura 9. Distribuição granulométrica dos catalisadores oriundos das cascas de ovos de galinha: (a) OC65, (b) OC7, (c) OC8 e (d) OC9.	60
Figura 10. Gráfico de superfície com os valores de potencial zeta dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha em diferentes temperaturas de calcinação.	62
Figura 11. Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA da casca do ovo <i>in natura</i> (CaCO ₃)...64	64
Figura 12. Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha: (a) OC65, (b) OC7, (c) OC8 e (d) OC9.....	66
Figura 13. Difratoograma de raios X do rejeito de vermiculita: (a) RV e (b) RVA.	67
Figura 14. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ do rejeito de vermiculita: (a) RV e (b) RVA.	68
Figura 15. Resultados dos testes catalíticos com o óleo de soja utilizando os catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha: (a) Conversão em éster metílico (biodiesel) e (b) Rendimento final (massa óleo/massa biodiesel) após lavagem úmida.	72
Figura 16. Comparativo entre as etapas 1 e 2: (a) Valor da porcentagem em ésteres (%Ésteres) e (b) Valor do rendimento final (massa óleo/massa biodiesel).	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados da produção mundial de soja até maio de 2021, da área plantada bem como da porcentagem dos países na produção mundial.....	23
Tabela 2. Propriedades físicas do óleo de soja.	24
Tabela 3. Algumas propriedades físicas da calcita (CaCO_3).....	27
Tabela 4. Componentes inorgânicos da casca do ovo <i>in natura</i>	28
Tabela 5. Propriedades físico-químicas do CaO.	31
Tabela 6. Condições de calcinação do CaCO_3 em CaO.	32
Tabela 7. Aplicações do CaO puro na catálise das reações de biodiesel.....	33
Tabela 8. Aplicações do CaO na catálise das reações de biodiesel.	34
Tabela 9. Condições de preparação dos catalisadores oriundos das cascas de ovos de galinha.	41
Tabela 10. Condições reacionais referentes à primeira e segunda etapa utilizadas na transesterificação metálica do óleo de soja catalisado por CaO oriundo das cascas de ovos de galinha.	46
Tabela 11. Condições reacionais referentes à terceira e quarta etapa utilizadas na transesterificação metálica do óleo de soja catalisado por CaO oriundo das cascas de ovos de galinha.	47
Tabela 12. Valores de cristalinidade e tamanho de cristalito calculados a partir dos difratogramas de raios X da amostra de casca do ovo <i>in natura</i> (CaCO_3) e dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha.	52
Tabela 13. Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro dos catalisadores OC65, OC7, OC8 e OC9 oriundos das cascas de ovos de galinha.	57
Tabela 14. Densidade experimental (DE), teórica (DT) e relativa (DR) dos catalisadores de CaO oriundo das cascas de ovos de galinha sintetizados em diferentes temperaturas de calcinação.....	59
Tabela 15. Diâmetros das partículas dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha de acordo com os índices de distribuição.	61
Tabela 16. Percentuais dos elementos presentes na amostra de casca de ovo <i>in natura</i> e nos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha.	63
Tabela 17. Dados de perdas de massa obtidas da termogravimetria (TGA/DrTGA) para os catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha.	66
Tabela 18. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_p), raio de poro (R_p) e tamanho de cristalito (T_c) dos rejeitos RV e RVA.....	69
Tabela 19. Percentuais dos elementos presentes nos rejeitos RV e RVA, determinados por fluorescência de raios X (EDX).	70
Tabela 20. Resultados obtidos dos testes catalíticos durante a execução das 4 etapas metodológicas praticadas.....	76
Tabela 21. Resultados físico-químicos para o óleo de soja e para os biodieseis obtidos.	77

LISTA DE SIGLAS

- ABNT - Agência Brasileira de Normas Técnicas
- AGL - Ácidos Graxos Livres
- 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
- BS - Branco do óleo de soja
- B2 - Adição de 2% de biodiesel no diesel
- B5 - Adição de 5% de biodiesel no diesel
- B10 - Adição de 10% de biodiesel no diesel
- B11 - Adição de 11% de biodiesel no diesel
- B15 - Adição de 15% de biodiesel no diesel
- B100 - Biodiesel puro
- CaCO₃ - Carbonato de Cálcio
- CaO - Óxido de Cálcio
- CEAR - Centro de Energias Alternativas e Renováveis
- CEIBE - Executiva Interministerial do Biodiesel
- CNPE - Conselho Nacional de Política Energética
- CO₂ - Gás carbônico
- CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento
- d - Diâmetro médio das partículas
- D₅₀ - Diâmetro de aglomerados a 50% de volume acumulado
- D_{MODA} - Diâmetro dos valores que mais se repetem
- D_{BET} - diâmetro da partícula calculado a partir do BET
- DE - Densidade Experimental
- DG - Distribuição Granulométrica
- DRX - Difração de Raios X

DrTGA - Análise Térmica Diferencial

EDX - Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

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

GG - Grupo Gestor

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

KOH - Hidróxido de Potássio

LabSMaC - Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos

MME - Ministério de Minas e Energia

OC65 - Catalisador do óxido de cálcio calcinado a 650 °C

OC7 - Catalisador do óxido de cálcio calcinado a 700 °C

OC8 - Catalisador do óxido de cálcio calcinado a 800 °C

OC9 - Catalisador do óxido de cálcio calcinado a 900 °C

PPGER - Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

Proálcool - Programa Nacional do Alcool

T - Temperatura

t - Tempo

Tc - Tamanho de cristalito

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais

UFCEG - Universidade Federal de Campina Grande

UFPB - Universidade Federal da Paraíba

USDA - *United States Department of Agriculture*

TGA - Análise Termogravimétrica

Vp - Volume de poro

μm - micrômetro

θ - ângulo de difração

β - parâmetro do cristalito

ρ - densidade teórica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos.....	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 Histórico do Biodiesel.....	18
3.2 Biodiesel.....	20
3.3 Matérias-primas para Produção do Biodiesel	20
3.3.1 Óleo de soja.....	22
3.4 Processos de Obtenção do Biodiesel	24
3.4.1 Transesterificação.....	25
3.5 Catalisadores para Produção de Biodiesel.....	26
3.5.1 Carbonato de cálcio (CaCO ₃).....	26
3.5.2 Casca do ovo de galinha.....	28
3.5.3 Óxido de cálcio como catalisador das reações de biodiesel.....	30
3.6 Purificação do Biodiesel.....	34
3.6.1 Uso do rejeito de vermiculita como adsorvente	36
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	40
4.1 Materiais	40
4.2 Métodos	40
4.2.1 Síntese do Óxido de Cálcio (CaO)	40
4.2.2 Ativação ácida do rejeito de vermiculita (RVA).....	41
4.2.3 Caracterização da casca de ovos <i>in natura</i> , dos catalisadores sintetizados e do rejeito de vermiculita acidificado (RVA).....	41
4.2.4 Testes Catalíticos.....	45
4.2.5 Análise por Cromatografia Gasosa	47
4.2.6 Análise Físico-química do Biodiesel.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 Síntese do CaO a partir das Cascas de Ovos de Galinha	50
5.2 Caracterização dos Catalisadores de CaO.....	51
5.2.1 Difração de Raios X	51
5.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	53
5.2.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH).....	55
5.2.4 Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)	58
5.2.5 Distribuição Granulométrica (DG).....	59

5.2.6	Potencial Zeta (ζ).....	61
5.2.7	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) 63	
5.2.8	Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA).....	64
5.3	Caracterização do Rejeito de Vermiculita Ativado (RVA)	67
5.3.1	Difração de Raios X	67
5.3.2	Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH).....	68
5.3.3	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) 70	
5.4	Testes Catalíticos	71
5.4.1	Análises Físico-químicas do Biodiesel	76
6.	CONCLUSÕES	80
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82
	ANEXO I.....	93
	ANEXO II.....	96
	ANEXO III.....	106

1. INTRODUÇÃO

A crescente modernização do mundo e sua rápida industrialização vêm exigindo um aumento na demanda energética mundial. Os combustíveis fósseis, derivados do petróleo, desempenham um papel de extrema importância nos setores de transporte e geração de energia, sendo responsáveis por provocar um grande impacto positivo na economia de qualquer país. Entretanto, essas fontes de recursos petrolíferos são esgotáveis e estão disponíveis em poucos países do mundo, ocasionando monopólio no mercado comercial de combustíveis, resultando em um aumento de preços no setor energético (ASHOK et al., 2017). Além desses problemas, a queima desses combustíveis tem ocasionado severos impactos ambientais, a exemplo da destruição da camada de ozônio e da chuva ácida. Com isso, a busca por alternativas mais viáveis e menos agressivas ao meio ambiente intensificou-se e as fontes de energia renováveis ganharam destaque no setor de combustíveis.

O interesse de muitos pesquisadores em estudar as fontes alternativas, obtidas principalmente da biomassa, para substituição do petróleo e seus derivados vem aumentando. Como alternativa para substituir de maneira limpa e eficiente os combustíveis fósseis, destaca-se a produção de biocombustíveis, em especial o biodiesel, que é biodegradável, livre de enxofre e compostos aromáticos, atóxico, seguro de manusear, produz menos poluentes atmosféricos quando comparado ao diesel, aumenta a lubricidade nos motores e as suas principais propriedades físico-químicas são comparáveis às dos combustíveis convencionais (FAZAL et al., 2022).

O biodiesel é comumente obtido pela rota de transesterificação, onde o óleo (proveniente de oleaginosa vegetal ou gordura animal) reage com álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (homogêneo ou heterogêneo) formando os ésteres dos respectivos ácidos graxos e liberando glicerol como coproduto. Na indústria as reações de biodiesel, geralmente, são catalisadas por hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), principalmente por sua elevada eficiência nos processos de conversão em ésteres. Entretanto, existem algumas desvantagens inerentes à catálise homogênea que precisam ser superadas, a exemplo da formação de emulsões, ocasionada pela neutralização dos ácidos graxos livres presentes na fonte lipídica, além da grande quantidade de efluentes gerada após a etapa de lavagem do biodiesel bruto, bem como a difícil remoção do catalisador e a sua impossibilidade de reutilização (GOMES et al., 2008).

Como alternativa para otimizar as reações de biodiesel e melhorar o seu processo de purificação, a catálise heterogênea vem sendo estudada, por se caracterizar como um processo

mais simples, capaz de eliminar as etapas de lavagens presente na catálise homogênea e por possibilitar a reutilização do catalisador. Além disso, esses catalisadores são, comumente, menos corrosivos e mais estáveis termicamente quando comparados aos catalisadores homogêneos, são capazes de maximizar o rendimento em ésteres do biodiesel e minimizar os custos operacionais de produção. A catálise heterogênea também facilita consideravelmente a recuperação do catalisador e a purificação da glicerina (ASHOK et al., 2021, DANTAS et al., 2021). Assim, a catálise heterogênea é uma área versátil, ambientalmente benigna se comparada a homogênea e é de mais baixo custo para uma série de campos de aplicações (COSTA e DANTAS, 2021).

Dentre os catalisadores heterogêneos, o óxido de cálcio (CaO) vem sendo reportado na literatura por sua excelente atividade catalítica nas reações de biodiesel. Ele vem ganhando uma atenção especial da indústria moderna e da sociedade, tanto no âmbito tecnológico quanto no ambiental devido às suas características tais como, baixo custo, baixa solubilidade em metanol, facilidade de preparação, não corrosividade, boa basicidade, longa vida útil e boa atividade catalítica (BANKOVIĆ-ILIĆ et al., 2017). Ademais, essa matéria-prima pode ser obtida a partir de fontes renováveis ou reciclada, tais como casca de ovo, osso animal ou concha de moluscos (TANG et al., 2018).

Outro processo que vem sendo bastante estudado é a purificação final do biodiesel, mais especificamente a substituição da lavagem úmida pela lavagem a seco. Apesar de ser um método eficiente, a lavagem úmida gera grandes quantidades de águas residuais que precisam ser tratadas antes de serem descartadas em sistemas de esgoto. Desse modo, estudos com resinas de troca iônica, membranas e adsorventes sólidos estão sendo desenvolvidos no processo de lavagem a seco por não utilizar água durante o processo de purificação, por ser mais rápida que a úmida e gerar menos resíduos, sendo bastante eficientes na remoção da glicerina residual, gordura, álcool não reagido e catalisador lixiviado no processo final de obtenção do biodiesel (ATADASHI et al., 2015).

Diante desse cenário, baseando-se na influência dos catalisadores heterogêneos para a redução dos custos na produção do biodiesel, nas etapas de purificação e no tratamento de efluentes, o presente trabalho propôs avaliar o desempenho do óxido de cálcio (CaO) proveniente de resíduos da casca do ovo de galinha como catalisador heterogêneo das reações de produção de biodiesel de óleo de soja. Além do desenvolvimento de um método de lavagem a seco do biodiesel empregando ineditamente rejeito de vermiculita acidificado (RVA) como adsorvente alternativo e sustentável, na finalidade de purificar esse importante biocombustível.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar CaO a partir das cascas de ovos de galinha e avaliar sua potencialidade como catalisador na produção de biodiesel de óleo de soja. Além de desenvolver um novo método de purificação do biodiesel mediante utilização do rejeito de vermiculita como adsorvente alternativo a tradicional lavagem úmida.

2.2 Objetivos Específicos

- Calcinar em diferentes temperaturas as cascas de ovos de galinha para obter os catalisadores de óxido de cálcio (CaO);
- Avaliar e comparar o efeito da temperatura de calcinação na síntese dos catalisadores;
- Caracterizar de forma estrutural, morfológica, térmica e química os catalisadores de CaO;
- Realizar testes catalíticos de bancada pela transesterificação metílica para verificar a eficiência dos catalisadores na obtenção de biodiesel;
- Tratar quimicamente o rejeito de vermiculita e utilizar o método de adsorção para purificar o biodiesel visando comparar em relação a purificação tradicional (lavagem úmida);
- Avaliar as conversões do óleo em ésteres pela técnica de cromatografia gasosa;
- Analisar as propriedades físico-químicas do óleo de soja e do biodiesel por meio do índice de acidez, índice de iodo e densidade.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Histórico do Biodiesel

O primeiro registro da utilização dos óleos vegetais como combustível líquido nos motores de combustão interna ocorreu no ano de 1900, durante a feira internacional de Paris, o autor de tal relato foi o engenheiro alemão Rudolf Christian Karl Diesel, inventor do motor que leva o seu nome. Inicialmente, a finalidade do motor desenvolvido por Diesel era queimar combustíveis fósseis, porém a pedido do Governo Francês foi utilizado óleo de amendoim para testar sua viabilidade como combustível (PINHO e SUAREZ, 2017). A partir dessa época, muitos estudos envolvendo óleos vegetais e gorduras animais como combustíveis foram desenvolvidos, a exemplo da produção de hidrocarbonetos realizados na China por craqueamento do óleo de tungue em refinarias de petróleo na década de 1940. Tais estudos foram motivados principalmente pela escassez do petróleo devido aos impactos causados pelas Primeira e Segunda Guerra Mundiais. Contudo, mais tarde devido ao seu baixo custo, o petróleo se consolidou como matéria-prima principal para obtenção de combustível nos motores a diesel (POUSA et al., 2007).

A rediscussão do uso de óleos e gorduras como fontes alternativas de energia somente voltou à tona a partir de 1973 com a crise do petróleo, quando os maiores países exportadores reduziram a oferta desse combustível e, por conseguinte, elevaram drasticamente o preço do barril. Somadas a essas questões energéticas e econômicas, surgiram as preocupações ambientais, causadas principalmente pela queima desses combustíveis fósseis, a exemplo do aquecimento global. Desse modo, motivados por essas questões, países como Estados Unidos, Áustria, Alemanha e França resolveram desenvolver estudos sobre produção de biocombustíveis e inserir em suas matrizes energéticas o biodiesel (PINHO e SUAREZ, 2017).

O histórico dos combustíveis renováveis no Brasil começou em 1975, com a criação do Programa Nacional do Alcool (Proálcool) pelo Governo Federal. O programa consistia em oferecer incentivos fiscais aos produtores de cana-de-açúcar que produzissem etanol e às indústrias de veículos que fabricassem carros movidos a álcool. Porém, o biodiesel só veio a ganhar reconhecimento no fim dos anos 1990, devido às preocupações ambientais e principalmente à crise que assolou o oriente médio em 2001, sendo este um dos maiores produtores mundiais de petróleo. O marco inicial para os primeiros estudos de uma política para o biodiesel no Brasil foi a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG) pelo Governo Federal em 2003 (POUSA et al., 2007).

Em 2004, o Governo Federal lançou o Programa Nacional de Produção e uso do Biodiesel (PNPB) com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. Com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, o principal resultado desse programa foi a definição de uma estrutura legal e regulatória. Nesse mesmo ano, a mistura do biodiesel ao diesel foi introduzida apenas em caráter experimental e nos anos seguintes até 2007, a comercialização de 2% passou a ser voluntária. Entretanto, o programa só ganhou força partir da Lei 11.097 de 2005 quando o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira, determinando a sua obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel na proporção de 2% a partir de 2008 em todo território nacional, cuja adição foi denominada de B2 (ANP, 2021).

A mesma lei também previa o acréscimo de 5% (B5) do biodiesel ao diesel no ano de 2013, porém tal aumento foi antecipado e passou a vigorar em 2010. Desse modo, com o amadurecimento do mercado nacional com relação às energias renováveis esse percentual foi aumentando gradativamente e em 2018 a adição de biodiesel chegou a 10% (B10). A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis) obedecendo ao cronograma previsto na Resolução CNPE nº 16, de 2018, instituiu desde setembro de 2019 o percentual de 11% (B11), em outubro de 2020 o Governo Federal autorizou a ANP a reduzir o percentual de biodiesel no diesel de 12 para 10% em alguns meses, devido a elevação do dólar e com ele o aumento do preço da soja. O biodiesel brasileiro está previsto para aumentar sua porcentagem até atingir o percentual de 15% (B15) em 2023 (ANP, 2021).

A Lei 11.097 de 2005 também designou a ANP à responsabilidade pelas especificações do biodiesel, as quais vêm sendo aprimoradas constantemente ao longo dos anos, sempre adequando as normas internacionais e alinhando a qualidade do biodiesel às condições do mercado brasileiro. Essas prerrogativas garantem mais segurança e previsibilidade aos agentes econômicos e fazem com que o Brasil assuma uma posição de destaque quando comparado a outros países (ANP, 2021).

No Brasil a produção de biodiesel vem crescendo proporcionalmente a quantidade de usinas. Em 2006 o Brasil contava com apenas 24 usinas de biodiesel. Até outubro de 2021 o país já possui 52 usinas autorizadas a produzir e comercializar biodiesel e 13 em processo de construção. Vale salientar que das usinas autorizadas, 49 utilizam a soja como matéria-prima principal (ANP, 2021).

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, mesmo em meio à pandemia do Covid-19, a produção de biodiesel no Brasil no ano de 2020 apresentou um aumento de 9% em comparação a 2019 e apesar da redução na porcentagem de

biodiesel no diesel comum de 12% para 10% em 2021 a quantidade de biodiesel ofertada não diminuiu, chegando até mesmo a bater 2 recordes de produção no ano, o que estimula o avanço de pesquisas com relação a esse combustível renovável (ANP, 2021).

3.2 Biodiesel

Segundo a Lei 11.097 de 2005, o biodiesel foi definido como sendo um biocombustível proveniente de matérias-primas vegetais ou animais para ser utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, capaz de substituir os combustíveis de origem fóssil, de forma parcial ou total (FERRARI et al., 2005).

A obtenção do biodiesel ocorre comumente através da reação de esterificação ou transesterificação de triglicerídeos (triacilgliceróis) com álcoois, geralmente de cadeia carbônica pequena, tais como metanol ou etanol, catalisada por um sólido homogêneo ou heterogêneo. Esse biocombustível apresenta elevado ponto de fulgor (ANEXO I), com temperatura suficiente para a inflamabilidade do combustível, tornando-o mais seguro ao estocar. Proporciona também uma diminuição na emissão de gases poluentes, tais como monóxido de carbono, por apresentar na sua estrutura mais oxigênio, garantindo uma combustão completa (GRAZIOTTIN et al., 2020).

Além disso, por ser lubrificante o biodiesel proporciona maior vida útil ao motor. A sua compatibilidade com o óleo diesel mineral não exige a necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento de motores, caracterizando-o como uma alternativa capaz de atender a demanda da frota desses veículos existentes no mercado (DEGIRMENBASI et al., 2015; SAIFUDDIN et al., 2015).

De acordo com Sousa (2021) as características físico-químicas do biodiesel (ANEXO 1) proporcionam uma aplicação ideal nos motores à combustão interna, sendo uma excelente alternativa para a substituição dos combustíveis derivados do petróleo. O fato de esse biocombustível possuir um elevado ponto de fulgor quando comparado ao diesel (~52 °C) e a gasolina (~40 °C) e por ele ser atóxico permite um aumento da vida útil dos motores, com reduções de manutenção e baixa emissão de poluentes atmosféricos.

3.3 Matérias-primas para Produção do Biodiesel

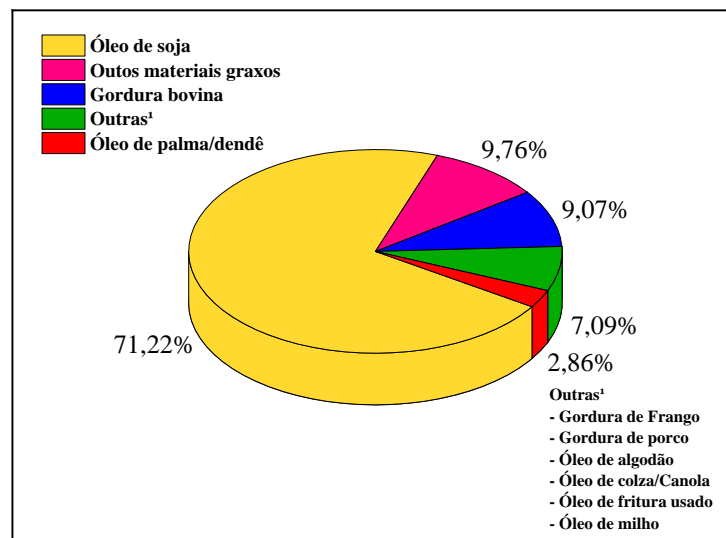
O Brasil por ser considerado um expresso produtor agrícola já consolidado no mercado de geração de biomassa e por possuir extensa faixa territorial com excelente localização geográfica, apresenta grande potencial para o cultivo de várias oleaginosas que

podem ser utilizadas na produção de biocombustíveis a exemplo da soja, algodão, dendê e pinhão-mansão (GRAZIOTTIN et al., 2020).

A escolha da matéria-prima para as reações de biodiesel pode diversificar a matriz energética e promover o desenvolvimento de uma região. Porém, ela deve estar condicionada por fatores geográficos, econômicos e técnicos, no que diz respeito à obtenção do óleo ou gordura em escala suficiente para atender a demanda pelo biodiesel, a transformação do óleo em biocombustível e a garantia de que o produto final irá atender as especificações previstas pela ANP (FAZAL et al., 2022).

Diante desse cenário, estados e regiões do Brasil vêm buscando desenvolver pesquisas para avaliar o melhor desenvolvimento das cadeias produtivas de diferentes óleos vegetais. O gráfico ilustrado na Figura 1 foi construído de acordo com dados extraídos do Sistema de Movimentação de Produtos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e faz referência ao total de matéria-prima processada para a produção de biodiesel no mês de dezembro de 2021.

Figura 1. Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel até dezembro de 2021.



Fonte: Autoria própria com dados do Boletim ANP, 2021.

De acordo com os dados divulgados percebe-se que a soja é a matéria-prima mais utilizada para a produção de biodiesel em todas as regiões do Brasil, apresentando um percentual de 71,22%, de toda matéria-prima utilizada para produção de biodiesel. O óleo de soja (71,22%) seguido de outros materiais graxos (9,76%) representam 80,98% da matéria-prima usada na produção de biodiesel (ANP, 2021). O uso da gordura de frango, gordura de porco, óleo de algodão, óleo de colza/canola, óleo de fritura usado e do óleo de milho ainda é

pequeno, e necessita de novas pesquisas para otimizar a produção e, conseqüentemente, o desenvolvimento do biodiesel.

No entanto, apesar da soja ser considerada como uma fonte de proteína, constitui-se também, como um componente importante na produção de biodiesel por dispor de uma oferta muito grande de óleo, além de dominar os mercados mundiais de óleo e proteínas vegetais. As razões para tal domínio incluem fatores como as características agrônômicas favoráveis, retornos consideráveis ao produtor e processador, farelo como proteína de boa qualidade para ração animal, produtos comestíveis derivados do óleo de alta qualidade, e um mercado que absorve toda a matéria-prima produzida. Todos esses motivos fazem com que essa oleaginosa siga na liderança no que diz respeito à produção de biodiesel (ZHU et al., 2021).

3.3.1 Óleo de soja

A soja é a fonte mais abundante de proteína de origem vegetal e óleo vegetal. O cultivo da soja, é ecologicamente correto do que a proteína de origem animal e a maioria das proteínas vegetais comuns (KUMAR et al., 2023). A soja é uma espécie de leguminosa, pertencente à família *fabaceae*, também conhecida como *leguminosae*, proveniente da Ásia Oriental, onde se desenvolveu, principalmente, ao longo do Rio Amarelo, na China e faz parte do conjunto de atividades agrícolas com maior destaque no mercado mundial. A soja é o quarto grão mais consumido e produzido mundialmente, atrás apenas do milho, trigo e arroz, além de ser a principal oleaginosa cultivada anualmente no mundo. Essa oleaginosa evoluiu a partir de cruzamentos naturais entre espécies de soja selvagem e domesticadas, sendo melhoradas por cientistas chineses ao longo dos anos (EMBRAPA, 2021).

O processo de industrialização da soja tem por finalidade obter o óleo bruto, tendo como produto o farelo e o refino deste óleo produzido. O farelo, rico em proteína, é usado para produção de rações de aves, suínos e bovinos. Já o óleo é utilizado tanto para indústria alimentícia quanto para indústria de lubrificantes industriais, polímeros e solventes. Entretanto, nos últimos anos, ele vem ganhando destaque na produção de biocombustíveis (ZHU et al., 2021).

Apesar de a soja possuir baixa produtividade mundial por hectare (500 Kg/ha) quando comparada a outras oleaginosas a exemplo do dendê (4000 Kg/ha), a sua cultura possui a maior área plantada em território brasileiro, devido à tecnologia já consolidada sendo responsável por 98% da produção brasileira de óleos vegetais, apesar de o óleo ser apenas um subproduto (cerca de 20%) (EMBRAPA, 2021; ANP, 2021). Na Tabela 1 estão ilustrados os 2

(dois) maiores produtores mundiais de soja em comparação com todos os demais produtores dessa oleaginosa fazendo referência à produção mundial e a área plantada.

Tabela 1. Dados da produção mundial de soja até maio de 2021, da área plantada bem como da porcentagem dos países na produção mundial.

DISCRIMINAÇÃO			
Países	Produção mundial (milhões de toneladas até 05/2021)	Área plantada (milhões de hectares)	% dos países na produção mundial
Brasil	135409	38,502	37,31%
Estados Unidos da América	112549	33,313	31,01%
Outros países	114989	56027	31,68%
Total	362947	127842	100%

Fonte: Autoria própria com dados da Embrapa, 2021.

O Brasil e os Estados Unidos da América são os maiores produtores de soja em nível global, juntos são responsáveis por 68% da produção mundial de soja. No Brasil, essa oleaginosa tem uma grande importância financeira, atendendo a uma demanda cada vez maior por farelo de proteína, para alimentação animal e em menor parte destinada ao mercado de biocombustíveis. No entanto, é considerada uma importante matéria-prima para a produção de biodiesel, representando, no mês de agosto de 2021, cerca de 75% da produção total desse biocombustível (ANP, 2021).

O óleo de soja é rico em gorduras poli-insaturadas e com frequência é parcialmente hidrogenado a fim de melhorar a sua estabilidade oxidativa com intuito de aumentar a sua vida útil. Para a produção de biodiesel, por exemplo, é de suma importância o controle da estabilidade oxidativa, pois ela pode aumentar a viscosidade, o teor de água, a acidez e o grau de peróxido desse biocombustível, afetando diretamente o motor e os seus componentes (SOUSA et al., 2021). Na Tabela 2 estão ilustradas as propriedades físico-químicas do óleo de soja.

Tabela 2. Propriedades físicas do óleo de soja.

PROPRIEDADES	VALORES
Valor Densidade a 20 °C	926,1 Kg.m ⁻³
Viscosidade 20 °C	58,5 a 62,2 cP
Capacidade calorífica específica 20 °C	0,448 cal/g °C
Calor de combustão	9450 a 9388 cal/g
Ponto de fumaça	245 °C
Ponto de fulgor	324 °C
Ponto de combustão	360 °C
Ponto de fusão	0,6 °C
Ponto de escoamento	-12 a -16 °C
Ponto de nuvem	-9 °C

Fonte: Adaptado de AL-SAKKARI et al., 2017.

3.4 Processos de Obtenção do Biodiesel

A aplicação direta de óleos ou gorduras nos motores é limitada por apresentarem em suas estruturas moléculas de triacilgliceróis constituídas por três ácidos graxos de cadeia longa. Os problemas relacionados à utilização direta dessas matérias-primas nos motores a diesel estão ligados a elevada viscosidade, ao caráter poli-insaturados e a baixa volatilidade. Vários métodos estão sendo estudados com intuito de reduzir a viscosidade desses óleos e assim evitar problemas operacionais, tais como a formação de incrustações e a deposição de carbono no sistema de injeção. Dentre os métodos estudados destacam-se a transesterificação (alcoólise), a esterificação, o craqueamento térmico (pirólise) e as microemulsões (BORGES e DÍAZ, 2012; SUAREZ et al., 2009).

Na pirólise ou craqueamento térmico, o calor é responsável por converter uma substância em outra, mediante a ação de um catalisador na ausência de ar ou oxigênio. A microemulsão, por sua vez, é definida como uma dispersão de um equilíbrio coloidal de microestruturas fluidas isotrópicas com dimensões na ordem de 1-150 nm formadas espontaneamente por dois líquidos imiscíveis. Porém, o biodiesel produzido por esses métodos apresenta um menor número de cetano, ocasionando combustões incompletas e mais poluentes (BORGES e DÍAZ, 2012).

Os processos mais utilizados para a produção de biodiesel são as reações de esterificação e transesterificação, a diferença entre ambas reside na qualidade da fonte lipídica a ser utilizada. A transesterificação exige fontes lipídicas refinadas, de alto custo agregado, o que encarece o produto final. Por outro lado, a reação de esterificação permite o uso de fontes lipídicas de baixo valor econômico e de elevada acidez, tais como, óleo de fritura e gordura animal, porém essas reações quando catalisadas por ácidos inorgânicos (ácido sulfúrico e ácido clorídrico) pode provocar ataques ácidos aos reatores e tubulações, ocasionando o processo de corrosão (MARWAHA et al., 2019; POUSA et al., 2007).

3.4.1 Transesterificação

A reação de transesterificação é reversível e ocorre mediante a mistura de uma fonte lipídica refinada, de baixa acidez, com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos para se obter ésteres (biodiesel) e glicerol como subproduto (DANTAS et al., 2020).

Para a reação de transesterificação são necessários três mols de álcool para cada mol de triacilglicerol. Essa reação pode ser dividida em 3 (três) etapas reversíveis e consecutivas. Na primeira etapa, o triacilglicerídeo reage com uma molécula de álcool produzindo diacilglicerídeo e a primeira molécula de ácido graxo. Na segunda etapa, o diacilglicerídeo reage com outra molécula de álcool produzindo monoacilglicerídeo e a segunda molécula do éster. E na terceira etapa o monoacilglicerídeo reage com outra molécula de álcool produzindo a última molécula de éster do ácido graxo e a formação da glicerina (CHINGAKHAM et al., 2019).

Diversos tipos de álcoois podem ser empregados na reação de transesterificação, tais como metanol, etanol, propanol e butanol. Dentre eles, destaca-se o metanol e o etanol. O metanol é o mais amplamente utilizado nas indústrias devido ao seu baixo valor de mercado, grande disponibilidade e maior reatividade, além do curto tempo de reação para se obter o biodiesel. Como desvantagens, este álcool é tóxico, inflamável e comumente obtido a partir de fontes não renováveis como o petróleo ou o gás natural (CHINGAKHAM et al., 2019). Já o etanol apresenta como vantagens, sua produção já consolidada no mercado brasileiro, sua baixa toxicidade, bem como a geração de um biodiesel com maior número de cetanos e maior lubrificidade. A principal desvantagem desse tipo de álcool é a possibilidade de promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a separação das fases, sendo necessário o uso de centrífugas específicas para conseguir promover a separação (SHARMA et al., 2008).

O processo de conversão da reação de transesterificação depende de alguns parâmetros, que têm como variáveis a razão molar (óleo e álcool), a temperatura somada ao tempo reacional, a agitação dos reagentes e a concentração do catalisador (seu caráter ácido ou básico). Logo, para se obter um maior rendimento essas variáveis devem ser otimizadas no sentido de se formar mais produtos (KIRUBAKARAN e ARUL, 2018).

A razão molar óleo/álcool é um dos parâmetros mais importantes e que afeta diretamente a conversão do óleo no biodiesel. Por ser regida pelo princípio de L^ê Chatelier, o álcool deve estar em excesso para deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos e assim aumentar o seu rendimento em ésteres. A razão molar pode interferir na separação entre o biodiesel e o glicerol, devido ao aumento da solubilidade. Se o glicerol permanecer em solução, o equilíbrio será deslocado no sentido dos reagentes, diminuindo desse modo a conversão (DANTAS et al., 2020).

A temperatura também influencia diretamente no processo de conversão, pois quando muito alta ela permite maiores conversões em um menor tempo reacional, porém, é preciso avaliar a viabilidade econômica do processo e ter o cuidado para não formar reações indesejadas com o seu aumento (CHINGAKHAM et al., 2019).

A agitação dos reagentes é outro parâmetro importante para melhorar o rendimento. Entretanto, a agitação vigorosa pode causar a dispersão das gotículas de glicerol no meio reacional, fazendo com que a separação do mesmo seja mais demorada (KIRUBAKARAN e ARUL, 2018).

A escolha do catalisador também irá influenciar diretamente no rendimento da reação, catalisadores básicos, por exemplo, tendem a reagir com os ácidos graxos livres, formando emulsões que acarretam na diminuição do rendimento reacional. Portanto, é essencial o controle dos parâmetros reacionais para as reações de obtenção de biodiesel (KIRUBAKARAN e ARUL, 2018). Isto porque quando o catalisador sólido entra em contato com os reagentes e precursores, promove a redução da energia de barreira e o aumento da transferência de massa entre reagentes, de forma a promover maior sinergia reacional (DANTAS et al., 2021).

3.5 Catalisadores para Produção de Biodiesel

3.5.1 Carbonato de cálcio (CaCO₃)

Os resíduos orgânicos da indústria alimentícia, tais como a casca de ovo, são formados por carbonato de cálcio (CaCO₃) quase que exclusivamente na forma mineral calcita, sendo o

constituente principal de vastas formações de rochas sedimentares de calcário. O CaCO_3 desde sempre tem causado interesse no desenvolvimento de novos materiais com uma vasta aplicabilidade, como na indústria de papel onde são incorporados à massa fibrosa com intuito de reduzir a quantidade de polpa de celulose necessária para produção do papel (CARVALHO e ALMEIDA, 1997), na área clínica ligada a Endodontia, relacionada ao desenvolvimento de próteses dentárias (KAWACHI et al., 2000), e mais recentemente vem sendo estudado como precursor do catalisador heterogêneo de óxido de cálcio (CaO) para uso nas reações de transesterificação e esterificação para obtenção de biocombustíveis (GOLI e SAHU, 2018).

Na Tabela 3 encontram-se algumas propriedades físicas do carbonato de cálcio (CaCO_3). A calcita é o componente mais comum nos calcários e mármore, bem como em outras rochas sedimentares e metamórficas e, geralmente, se apresenta na cor branca ou sem cor (hialino), porém quando contém impurezas são coloridas (LIPPMANN, 2012).

Tabela 3. Algumas propriedades físicas da calcita (CaCO_3).

Mineral	Calcita
Densidade (g.cm^{-3})	2,711
Dureza (Mohs)	3
Sistema cristalino	Trigonal
Forma cristalina mais comum	Romboedros ou prismas
Solubilidade em H_2O pura (pK_s) a 25°C e 1 bar	8,35

Fonte: Adaptado de Lippmann, 2012.

O resíduo da casca do ovo é uma matéria-prima natural, abundante, não tóxica e apresenta elevado potencial econômico. Por ser rica em carbonato de cálcio (CaCO_3) vem sendo estudada como excelente fonte alternativa de substituição do carbonato proveniente da exploração das rochas calcárias. Pois, além de reduzir os impactos ambientais ocasionados pela exploração dessas reservas naturais, evitaria a disposição desses resíduos em aterros sanitários, bem como a redução da poluição ambiental e os riscos à saúde da população (LACA et al., 2017).

Além do mais os resíduos da casca de ovo são materiais orgânicos de excelente qualidade para obtenção do catalisador de óxido de cálcio, pois apresentam área superficial preservada, por estarem livres de impurezas, tais como os óxidos de ferro e os óxidos de alumínio, diferentemente do carbonato das rochas calcárias onde as impurezas podem

acompanhar o processo de deposição e formação das rochas de CaCO_3 ou podem ocorrer após a deposição, tornando economicamente inviável o aproveitamento desses calcários, principalmente, quando utilizados para fins nobres (LACA et al., 2017).

3.5.2 Casca do ovo de galinha

A casca do ovo de galinha é considerada uma biocerâmica natural que protege o fluido de albumina. É composta por uma capa externa dura e porosa que contém grande quantidade de carbonato de cálcio (CaCO_3) e atua como agente impermeabilizante e como barreira antibacteriana e antifúngica. A camada interna da casca do ovo é composta por uma membrana transparente e semipermeável rica em proteínas fibrosas e polissacarídeos lineares longos (GE et al., 2021).

Pode-se dizer que a 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 (HADDAD et al., 2021).

Segundo Cho e Seo (2010) a casca de ovo de galinha é composta em maior quantidade pelo CaCO_3 , e apresenta ainda quantidades menores de outros óxidos tais como: óxido magnésio e óxido de sódio. A composição inorgânica da casca do ovo está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Componentes inorgânicos da casca do ovo *in natura*.

Componentes inorgânicos	Composição (%)
Na_2O	0,1
MgO	0,5
SiO_2	0,2
P_2O_5	0,1
SO_3	Traços
K_2O	Traços
CaCO_3	99,0
SrO	Traços

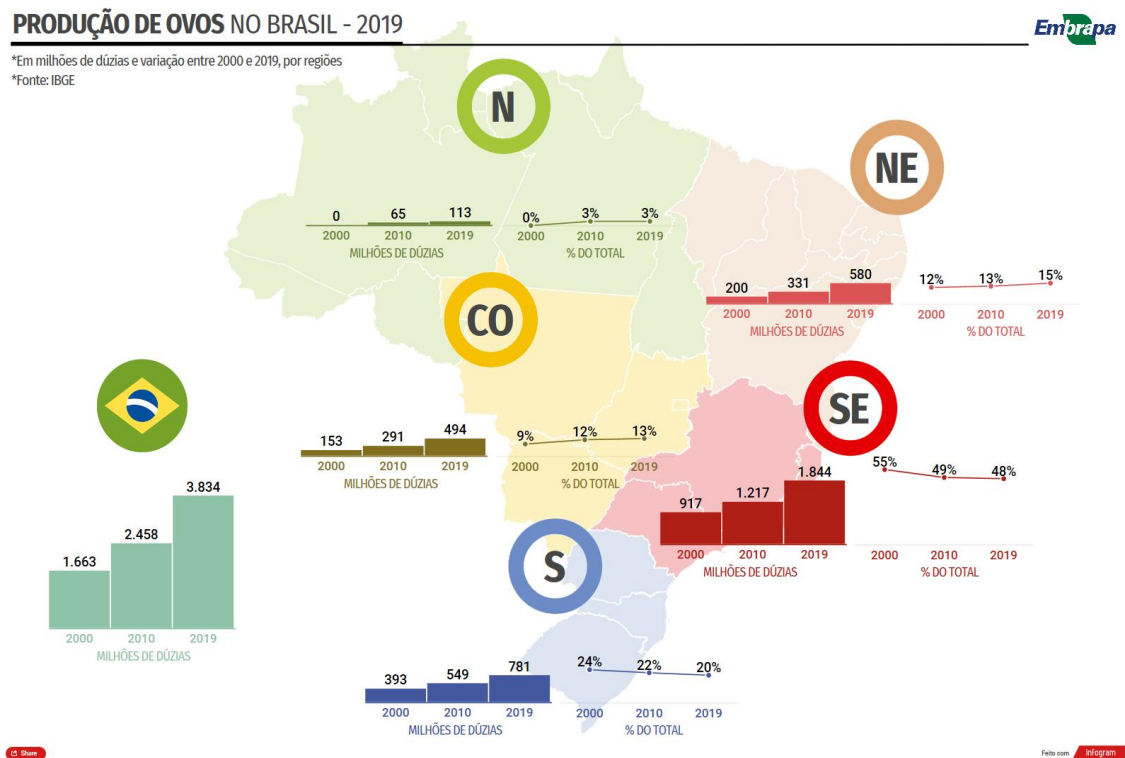
Fonte: Adaptado de Cho e Seo, 2010.

O ovo de galinha por ser um dos alimentos mais consumidos no mundo todos os dias a indústria de alimentos, residências, padarias e restaurantes produzem grandes quantidades de cascas desses ovos como resíduos, geralmente descartados em seus lixos e levados para lixões acarretando em um agravante problema ambiental (HADDAD et al., 2021).

Em muitos países, a maioria desses rejeitos são descartados principalmente em aterros sanitários sem qualquer tratamento, causando elevados custos financeiros e impactos ambientais. Os aterros de resíduos sólidos urbanos normalmente se recusam a aceitar resíduos de cascas de ovos, devido a sua membrana proteica (LEITE et al., 2016).

Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA, 2021) o Brasil em 2019, produziu cerca de 49,1 bilhões de ovos de galinha, desses, apenas 11,7 mil toneladas foram para exportação e 48,9 bilhões permaneceram no mercado interno apresentando consumo nacional de 230 ovos per capita. Mesmo com o aumento da produção de ovos a cada ano, o país reduz a sua exportação, mostrando que o consumo interno está cada vez maior. A produção de ovos no Brasil entre os anos de 2000 e 2019 está ilustrada na Figura 2.

Figura 2. Produção nacional de ovos entre os anos de 2000-2019 por região.



Fonte: Adaptado de IBGE, 2020.

De acordo com a Figura 2 o Brasil segue aumentando gradativamente a produção de ovos a cada ano. A região sudeste do país é a que mais produz ovos de galinha, representando

48% da produção nacional, seguida da região sul com 20% e da região nordeste com 15%, porém, esta região vem aumentando sua porcentagem na produção anual, diferentemente das duas primeiras regiões citadas.

Devido às suas propriedades porosas semelhantes às de membrana somado ao desejo de mitigar os impactos ambientais, a casca de ovos de galinha tem atraído a atenção para inúmeras áreas de pesquisa. Ikram et al. (2016) em seus estudos de adsorção utilizaram a casca de ovos de galinha tratada com água régia e n-hexano na adsorção de ácido oxálico de águas residuais caracterizando tal resíduo como excelente material de adsorção. Ge et al. (2021) calcinaram as cascas de ovos de galinha para obter o CaO como catalisador e utilizá-lo nas reações com óleos de origem animal.

3.5.3 Óxido de cálcio como catalisador das reações de biodiesel

Vários estudos sobre a potencialidade do uso de catalisadores a base de óxido de cálcio (CaO) para a produção de biodiesel vem sendo desenvolvidos. Em 1984, os pesquisadores Peterson e Scarrah testaram vários sistemas catalíticos de óxidos (MgO, CaO, ZnO, Al₂O₃) como catalisadores na transesterificação do óleo de colza em éster metílico e conseguiram provar o grande potencial catalítico do óxido de cálcio CaO, dentre os sistemas estudados, para esse tipo de reação.

Desde então, muitos investigadores têm desenvolvido diferentes métodos de preparação e de condições de reação para avaliar os resultados catalíticos do CaO na produção de biodiesel (CORDEIRO, 2019). A exemplo dos trabalhos de Tan et al. (2015) que estudaram a transesterificação do óleo de soja usando um catalisador de CaO proveniente de cascas de ovos de avestruz, com razão molar de 12:1 de metanol para óleo, 8% em massa de catalisador, resultando em 96% de conversão em ésteres. Além dos estudos de Yin et al. (2016), onde a atividade catalítica do CaO proveniente de cascas de ovos de patos foi avaliada nas reações de transesterificação do óleo de soja, com 10% em massa de catalisador e razão molar óleo:álcool na proporção de 1:10, resultando em 94,6% em ésteres. O catalisador foi reutilizado e mesmo após 5 ciclos reacionais o rendimento obtido em ésteres foi de 80%.

Diante desse cenário, o CaO é um dos sólidos que tem apresentado excelente atividade catalítica nas reações de transesterificação e sua utilização tem ganhado atenção especial da indústria moderna, por possibilitar bons rendimentos em ésteres através do controle dos parâmetros reacionais, tais como a temperatura de calcinação, o seu precursor e a sua ativação antes da reação de transesterificação, sendo esta última essencial para evitar o envenenamento dos sítios ativos superficiais do CaO por água e gás carbônico presentes na atmosfera, pois

estes são capazes de originar carbonatos (CaCO_3) e grupos hidroxilos (Ca(OH)_2) (MANSIR et al., 2018).

Além disso, o CaO vem possibilitando o desenvolvimento de processos com baixo consumo energético, melhor utilização dos recursos naturais, redução dos subprodutos e eliminação de contaminantes (ENZWEILER et al., 2013). Algumas propriedades importantes do óxido de cálcio que podem influenciar na sua utilização em catálise estão ilustradas na Tabela 5.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do CaO.

Nome químico	Óxido de cálcio
Fórmula química	CaO
Massa molar (g/mol)	56,0774
Densidade (g/cm^3)	3,34
Ponto de fusão (K)	2886
Ponto de ebulição (K)	3123
Calor de formação (kJ/mol)	635,55
Calor de hidratação (kJ/mol)	63,18
Solubilidade em água (mg CaO/mL)	1,19 (298K); 0,57 (373 K), reação exotérmica
Solubilidade em álcool	0,1 – 0,2 (298 K); 0,03 – 0,04 (333 K), reação exotérmica
Metanol (mg CaO /mL)	exotérmica
Glicerol (mg CaO/mL)	1,6 (0,5 h contato, 298 K); 5,7 (2 h contato, 298 K)
Glicerol + Metanol (mg CaO/mL)	~1 (333 K)
Solubilidade em biodiesel + metanol + glicerol (mg CaO / ml fase alcoólica)	0,4 (298 K); 0,6 (333 K)

Fonte: Adaptado de Marinković et al., 2016.

O óxido de cálcio (CaO) pode ser obtido por diversas fontes tais como, nitrato de cálcio e hidróxido de cálcio, porém é geralmente obtido pela decomposição térmica de minerais de calcário e calcita ou por fontes naturais como conchas de molusco, ossos animais e cascas de ovos que contém como principal componente o carbonato de cálcio (CaCO_3) (LACA et al., 2017). Esse catalisador é obtido por um processo de calcinação do CaCO_3 a uma dada temperatura e por um determinado período de tempo, ocorrendo a conversão dessa amostra em óxido de cálcio com a liberação de uma molécula de dióxido de carbono (CO_2) (BANKOVIĆ-ILIĆ et al., 2017), conforme a Equação 1.



Nessa etapa deve-se levar em consideração o tempo e a temperatura, visto que o tempo curto ou a baixa temperatura pode levar a formação incompleta da fase ativa de CaO, evidenciada pela coloração preta. Alguns relatos na literatura identificaram que a temperatura ideal para se obter o CaO está entre 700 °C a 900 °C (LACA et al., 2017) como ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6. Condições de calcinação do CaCO₃ em CaO.

Matéria-prima	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Referência
Cascas de ovos, caramujo e berbigão	3	800	Roschat et al., 2018.
Casca de ovos, moluscos e ostras	4	900	Risso et al., 2018.
Casca de ovo de galinha	3	800	Kavitha et al., 2019.
CaCO ₃ industrial	2	700	Soria-Figueroa et al., 2020.
Conchas de ostras	5	700	Shobana et al., 2021.
Cascas de frutas e resíduos vegetais	3	1000	Nabgan et al., 2022.

Fonte: Autoria própria, 2021.

O composto CaO é um óxido de metal alcalino terroso e possui estrutura cristalina iônica. Na reação de obtenção de biodiesel o efeito catalítico do CaO se deve ao fato do ânion oxigênio (O²⁻) está presente na superfície do catalisador, por sua vez o cátion cálcio (Ca²⁺) é um ácido muito fraco ocasionando uma baixa eletronegatividade, dessa forma o ânion conjugado de oxigênio exibe forte propriedade básica. Apesar da atividade catalítica do CaO ser baseada na existência de sítios básicos na sua estrutura, o óxido formado não é estável e reage espontaneamente com CO₂ e água presente no ar, para formar CaCO₃ e Ca(OH)₂. Portanto, esse catalisador com sítios básicos atrai um próton do óleo para si, iniciando a reação catalisada pela base. O principal desafio do uso deste catalisador é manter a estabilidade por um longo período (AHMAD et al., 2020).

Muitas são as formas de utilização do óxido de cálcio. O CaO puro comercial, por exemplo, é usado com mais frequência após a ativação térmica. No trabalho de Adepoju et al. (2020) foi avaliado o óxido de cálcio proveniente do CaCO₃ comercial, como catalisador na reação de transesterificação do óleo de microalgas obtendo como resultado uma conversão em

ésteres de 98%, utilizando 4,5% em peso de catalisador. Vários outros estudos estão difundidos na literatura especializada, sendo reportados por meio da Tabela 7 alguns resultados utilizando o óxido de cálcio puro nas reações de biodiesel em diferentes condições.

Tabela 7. Aplicações do CaO puro na catálise das reações de biodiesel.

Matéria-prima	Óleo	Porcentagem de catalisador (%)	Razão Molar (óleo:álcool)	Rendimento (%)	Referência
Casca de ovo	Soja	3	1:12	93	Sousa et al., 2016.
Esterco de galinha	Óleo de fritura	7,5	1:15	90	Maneerung et al., 2016.
Casca de ovo	Microalgas	1,7	1:15	86,41	Pandit e Fulekar, 2017.
Casca de ovo	Óleo de fritura	3,5	1:5	91	Tshizanga et al., 2017.
Alcalypha indica	Óleo de fritura	2,4	1:8	94,74	Cholapandia, Gurunathan e Rajendran, 2022.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Além da utilização como composto puro, o CaO também pode ser utilizado como suporte ou dopado. A exemplo do trabalho de Shan et al. (2017) que sintetizaram pelo método da impregnação úmida uma série de catalisadores de CaO suportados por diatomita para serem utilizados nas reações de conversão do óleo de soja em biodiesel. Esse catalisador exibiu excelente atividade catalítica devido ao aumento dos sítios ativos básicos proporcionando um rendimento em ésteres de 92,4%. Além do trabalho de Foroutan et al. (2020) os quais realizaram a dopagem do catalisador de CaO, proveniente de cascas de ovos com MgO, onde uma quantidade apropriada de CaO preparado foi adicionada a uma solução de magnésio permanecendo em mistura ultrassônica por 50 minutos. Foi utilizada uma concentração de catalisador de 4,5% em peso, o qual proporcionou uma conversão de 98,37% em ésteres. Na Tabela 8 estão ilustrados alguns resultados de conversão em ésteres obtidos utilizando CaO de diversas formas.

Tabela 8. Aplicações do CaO na catálise das reações de biodiesel.

Óleo	Catalisador	Rendimento (%)	Referência
Óleo de Fritura	Fe ₂ O ₃ /CaO	90	Ezzah-Mahmudah et al., 2016.
Soja	CaO/KBr	98,5	Liu et al., 2016.
Óleo de fritura	CaO/SiO ₂	91	Putra et al., 2018.
Gordura de frango	CaO/CuFe ₂ O	94,52	Seffati et al., 2019.
Óleo de fritura	CaO/Nanocristal celulose	98,4	Zik et al., 2020.
Óleo de fritura	ZnC ₄ H ₆ O ₄ /CaO	97,30	Sipayung, 2022.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Os resultados promissores do óxido de cálcio (CaO) como catalisador no processo de obtenção do biodiesel têm atraído o interesse de muitos pesquisadores, não apenas pela elevada atividade catalítica, mas também pelo baixo custo do seu processo de preparação. Apesar dos inúmeros estudos referentes ao CaO como catalisador heterogêneo, ainda é necessário avaliar a potencialidade de muitos parâmetros e situações referentes a essa área de pesquisa.

No entanto, isto tem sido estimulado em função do cenário contemporâneo, em que diversos estudiosos estão desenvolvendo novos métodos e ideias para preparar produtos que favoreçam a obtenção de biodiesel de forma mais sustentável e econômica, contemplando o aperfeiçoamento e otimização das sínteses, diferentes catalisadores heterogêneos, variedade de matérias-primas e tipos de reatores (Leal et al., 2011; Gupta, Agarwal e Dalai, 2020; Mapossa, Dantas e Costa, 2020; Dantas et al., 2021).

3.6 Purificação do Biodiesel

Após a reação de transesterificação, o biodiesel bruto precisa passar por etapas eficientes de purificação para reduzir o máximo de contaminantes do produto final já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores (ANP) para sua utilização comercial no setor automotivo. O biodiesel produzido utilizando catalisador heterogêneo evita a etapa de neutralização, porém ainda necessita ser purificado, para remoção de impurezas, tais como materiais polares e resíduos de catalisadores (CATARINO et al., 2020).

A purificação úmida ou extração líquido-líquido é o método mais comum para a lavagem do biodiesel devido a capacidade da água de solubilizar o glicerol formado como subproduto, além de solubilizar o metanol residual. Nesse método, utiliza-se água (deionizada, destilada ou acidificada) como solvente para purificar os ésteres. Mas ao final do

processo, os ésteres precisam ficar isentos de traços de água emulsificada, caso contrário pode acarretar sérias complicações. Pois, a água, além de promover a hidrólise dos ésteres resultando em ácidos graxos livres, também está associada à proliferação de microrganismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição e sedimentos (FAYYAZI et al., 2021).

Além disso, apesar de ser um método eficiente, a lavagem úmida necessita de um elevado consumo de água que gera grandes quantidades de águas residuais as quais precisam ser tratadas antes de descartadas em sistemas de esgoto, requer maior tempo de purificação e pode formar emulsões devido à grande quantidade de glicerídeos. Com relação a esta última limitação, ressalta-se que uma pequena quantidade de água, a uma temperatura de aproximadamente 30 °C, já pode ser suficiente para formação de emulsões, dificultando a separação das fases (CATARINO et al., 2020).

No entanto, apesar dessas dificuldades esse tipo de lavagem se tornou a mais difundida por sua simplicidade e por apresentar baixo custo. Porém, vem sendo exigido por parte dos órgãos governamentais e ambientais a disposição adequada dos efluentes gerados nesses processos e o que era uma simples técnica vem se tornando cada vez mais um entrave para o processo de purificação do biodiesel (FAYYAZI et al., 2021).

Vários métodos de purificação estão sendo estudados como alternativa de substituição do processo de lavagem úmida. O processo de lavagem a seco (purificação por adsorção) vem sendo bastante aceito pelo fato de não utilizar água, por ser mais rápido que a lavagem úmida e por gerar menos efluentes, minimizando o passivo ambiental e, ainda, com a possibilidade de reutilização do material, após reativação. A lavagem a seco utiliza resinas de troca iônica, membranas e adsorventes sólidos, como materiais purificadores do biodiesel bruto. As resinas de troca iônicas mais comuns são Amberlite BD10 DRY® e Purolite PD 2016®, porém o gargalo na utilização desses materiais é a dificuldade de regeneração das resinas ao final do processo. O emprego de membranas apresenta um tempo de serviço curto e é um processo caro. Com relação ao uso de adsorventes sólidos, a principal dificuldade é o seu alto preço, a exemplo do Magnesol® (silicato de magnésio) mais comumente mencionado industrialmente. No entanto, muitos adsorventes têm sido testados nos últimos anos em diversos estudos, incluindo processos de purificação de biodiesel (ATADASHI, 2015).

Várias pesquisas têm se mostrado eficazes na área de purificação por adsorventes sólidos. Manuale et al. (2014) estudaram o comportamento da sílica micronizada amorfa, considerada um adsorvente de alta capacidade se comportando como um adsorvente não seletivo na purificação do biodiesel. Os autores relataram 23% em peso de capacidade de adsorção, que pode ser melhorada em condições a vácuo. Guimarães et al. (2014) utilizaram a

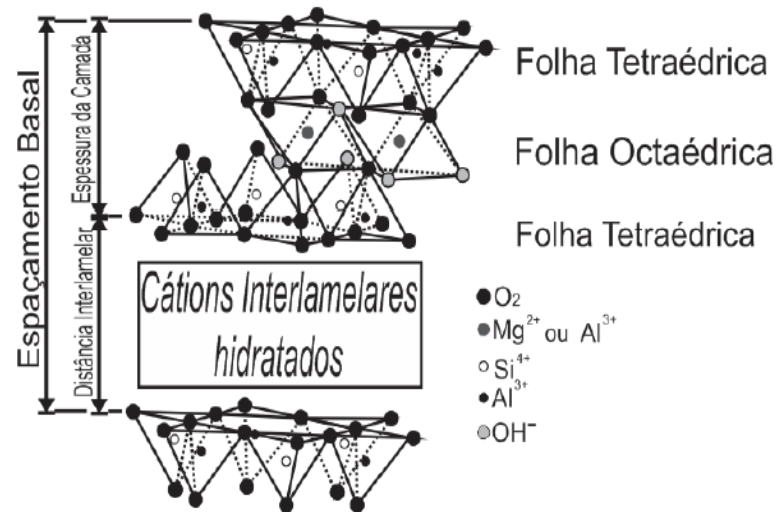
vermiculita e a diatomita comparando com um adsorvente comercial (Purolite® PD206) e conseguiram obter um desempenho tão ou mais eficiente do que o próprio padrão comercial dentro do teor permitido pela ANP (0,02% em massa). Ruidiyanto et al. (2019) estudaram o silicato de magnésio hidratado como adsorvente utilizando o modelo de superfícies de respostas para encontrar a condição ideal de variáveis independentes (concentração de adsorvente, temperatura e tempo de contato) na purificação de lavagem a seco, obtendo como melhor resultado 2% de adsorvente e 94,5% de conversão em ésteres. Já Catarino et al. (2020) avaliaram a sílica pirogênica comercial (Sipernat® 22 da Evonik) na purificação do biodiesel produzido a partir de resíduos de óleos de fritura.

Assim, pode-se afirmar que os materiais residuais, bem como rejeitos, podem assumir notória importância devido suas possíveis aplicações em distintas áreas acadêmicas e tecnológicas. Um tipo de rejeito bastante comum e produzido em toneladas, é o proveniente das atividades extrativistas dos processos de mineração. No Brasil, por exemplo, existem importantes jazidas de vermiculita, especialmente na Região Nordeste no Estado da Paraíba, onde são geradas toneladas consideráveis de rejeitos originados das etapas processuais.

3.6.1 Uso do rejeito de vermiculita como adsorvente

A vermiculita é um argilomineral pertencente à classe dos filossilicatos. A sua fórmula estrutural pode ser aproximadamente $(\text{Mg,Ca})_{0,7}(\text{Mg,Fe,Al})_{6,0}[(\text{Al,Si})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis. Estruturalmente, a argila vermiculita é composta por duas camadas tetraédricas e uma folha octaédrica no meio da estrutura, onde cada partícula monocristalina tem formação bem definida, separadas por intervalos denominados espaços interfoliares (Figura 3). O espaço interfoliar é ocupado por cátions hidratados que neutralizam as cargas elétricas geradas pelas substituições isomórficas ocorridas na estrutura do mineral. Os cátions interfoliares (magnésio e cálcio) podem ser trocados por potássio, sódio, rubídio, célio, lítio e amônio (VARGAS et al., 2021). A modificação química em argilominerais pode ser feita por diferentes mecanismos e rotas sintéticas, permitindo o ajuste de suas propriedades físico químicas, agregando funcionalidades, que admitem o seu uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas (XIE et al., 2020; VARGAS et al., 2021).

Figura 3. Estrutura da vermiculita.



Fonte: Adaptado de Maia, 2014.

A vermiculita é facilmente manipulável, atóxica, tem baixo custo, é resistente a decomposição térmica, possui porosidade elevada e baixa densidade. Além de apresentar na sua estrutura cristalina uma molécula de água que é retirada com aquecimento (800 – 1100 °C) resultando numa esfoliação de suas palhetas. Esse processo é denominado de expansão ou esfoliação e pode provocar um aumento de seu volume em até 30 vezes. O produto expandido tem baixa densidade e baixa condutividade térmica, elétrica e acústica. Essas características fazem com que a vermiculita possua uma variedade de aplicações industriais, tais como na construção civil, servindo como agregados leves para concreto e argamassas. Na agricultura, como condicionador de solos, como veículo para macro e micronutrientes, e na indústria como isolantes térmicos e acústicos, no resfriamento lento de moldes de fundição, como cobertura de tanques de galvanoplastia e na fabricação de lonas de freio (PETERSEN et al., 2021).

A vermiculita é um mineral industrial encontrado em vários países como Austrália, Brasil, Bulgária, China, Rússia, África do Sul, Uganda, Estados Unidos e Zimbábue, que também são os principais produtores mundiais desse argilomineral. O Brasil é detentor de 14% das reservas mundiais e as principais se encontram distribuídas em 5 (cinco) Estados: Goiás com mais de 70% e as restantes distribuídas entre a Paraíba, Bahia, Piauí e Pernambuco (ONEM et al., 2021).

A modificação de argilominerais gera grande interesse, uma vez que é a partir dela que se obtêm materiais híbridos com vastas características químicas e físicas superiores quando comparadas a sua forma natural, como por exemplo, maior reatividade. Assim as

modificações são de ordem físico-químicas na qual podem ser realizadas através da ativação ácida, do tratamento térmico, da adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas, sendo que essas espécies podem ser pequenas, no caso da adsorção de metais ou espécies grandes como polímeros (BASALEH et al., 2020).

A ativação ácida é um dos métodos mais empregados para modificar as características de argilominerais. Os tratamentos de ativação por meio de ácidos inorgânicos (HCl, H₂SO₄, HF, dentre outros) aumentam a área superficial e atribui certa porosidade à argila devido à desorganização da estrutura, por meio da eliminação de diversas impurezas minerais e pela criação de mesoporos. Esse processo é caracterizado por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H⁺ ocorrendo na maioria dos casos destruição parcial do argilomineral (MAROSZ et al., 2020).

A intensidade do tratamento ácido deve ser escolhida de acordo com a finalidade da aplicação do material, para que as propriedades mais importantes sejam ajustadas da melhor maneira. Em catálise, por exemplo, pode haver a necessidade de um material com alta acidez de Brønsted. Nestes casos, as melhores condições de acidez e atividade catalítica são obtidas quando as argilas são tratadas com ácidos brandos, pois estes são capazes de aumentar o número de sítios ácidos na superfície. Entretanto, deve-se ter cuidado com o tempo mais longo de exposição à altas concentrações desses ácidos, podendo tal situação levar à diminuição dos sítios, devido à destruição parcial da estrutura cristalina (STAWIŃSKI et al., 2018).

O tratamento de argilominerais com ácidos inorgânicos tanto a altas concentrações como a temperaturas elevadas é muito comum na preparação de adsorventes. A literatura cita diferentes trabalhos que fizeram aplicação da vermiculita natural ou modificada quimicamente, em processo de adsorção. A vermiculita expandida, tem aplicação eficiente como material adsorvente no tratamento de efluentes com metais pesados, com eficiência comprovada na retenção de chumbo e cádmio (HASHEM et al., 2015), como também na adsorção de disprósio (97,6%), chumbo (80,1%), níquel (70,1%), cádmio (52%) e cobre (51,7%) (VARGAS et al., 2021). Efluentes contendo antibióticos como a oxitetraciclina e ciprofloxacina podem ser tratados com vermiculita modificada, por meio do processo de adsorção (LIU et al., 2017). Os autores Wegrzyn et al. (2018) investigaram a suscetibilidade da ativação ácida no tamanho das partículas de vermiculita para melhorar as propriedades de adsorção desse argilomineral. Wang et al. (2021) estudaram ativação ácida da vermiculita para melhorar a eficiência da mitigação da liberação de amônia (NH₃) de dejetos animais. A vermiculita modificada também foi estudada por Basaleh et al. (2019) que a utilizaram

juntamente com poliamida na adsorção do azul de metileno obtendo 99% de eficiência. Latrielle e Bildstein (2021) utilizaram a vermiculita para analisar a adsorção do céσιο.

Na área de combustíveis e biocombustíveis a vermiculita também apresenta excelentes resultados como adsorvente. No trabalho de Mysore et al. (2005) a vermiculita expandida e hidrofobizada foram utilizadas no tratamento de efluentes oleosos da indústria do petróleo, bem como na contenção de derramamentos de óleo acidentais em superfícies aquáticas chegando a 93% de remoção. Já os autores Silva et al. (2015) estudaram a utilização da vermiculita como adsorvente para tratar contaminantes oleosos do processo da produção do biodiesel. Esse último estudo está voltado para o tratamento dos efluentes aquosos gerados da lavagem úmida do biodiesel, mostrando também a possibilidade de minimizar tais impactos com o tratamento e reaproveitamento das águas de lavagem, por meio do uso de argilas modificadas quimicamente.

Tais relatos confirmam a eficiência da vermiculita como adsorvente. No entanto, sabe-se que a indústria da mineração causa impactos ambientais consideráveis. Desse modo, visando mitigar tais impactos e levando em consideração que os rejeitos de vermiculita dispõem desse próprio argilomineral, porém em menores quantidades. A possibilidade de esses rejeitos apresentarem eficiência em processos de adsorção também é real apesar de não ser relatada na literatura.

Nesta ótica, o presente trabalho poderá oferecer embasamento inovador quando da aplicação inédita de rejeitos de vermiculita como material adsorvente na promoção da purificação do biodiesel, despontando assim como uma alternativa socioeconômica viável, ambientalmente benéfica e sustentável.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste tópico foram abordadas as metodologias utilizadas para a síntese dos catalisadores e do adsorvente, as caracterizações estruturais, morfológicas, térmicas e químicas, além dos testes catalíticos. Os procedimentos experimentais foram realizados no setor de Nanotecnologia e Biocombustíveis, anexo do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), pertencente a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.1 Materiais

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

- Cascas de ovos de galinha;
- Óleo de soja (comercial);
- Metanol (CH_3OH);
- Água destilada;
- Rejeito mineral de vermiculita;
- Ácido Clorídrico (HCl) 37%;
- Hidróxido de potássio;
- Fenolftaleína;
- Tiosulfato de sódio;
- Solução de wijs;
- Clorofórmio;
- Solução indicadora de Amido.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese do Óxido de Cálcio (CaO)

Inicialmente juntou-se por 15 dias 500 g de cascas de ovos, provenientes do consumo residencial, as quais foram lavadas com auxílio de uma esponja, detergente e água corrente para eliminar as impurezas impregnadas. A matéria-prima foi exposta ao sol para reduzir a umidade. Esse procedimento de secagem foi realizado à temperatura ambiente ($\sim 30^\circ\text{C}$) por um período de 24 horas, posteriormente a amostra foi triturada e então levada ao forno mufla para ser calcinada a 650°C , 700°C , 800°C e 900°C por 2 horas a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Na Tabela 9 estão ilustradas as condições de preparação e as nomenclaturas dos respectivos catalisadores.

Tabela 9. Condições de preparação dos catalisadores oriundos das cascas de ovos de galinha.

Catalisadores	Tempo (h)	Temperatura (°C)
OC65	2	650
OC7	2	700
OC8	2	800
OC9	2	900

Fonte: Autoria própria, 2021.

Após o processo de calcinação, o material foi armazenado em papel alumínio e mantido em um dessecador durante todo o tempo que antecedeu os experimentos para evitar contato com o ar atmosférico.

4.2.2 Ativação ácida do rejeito de vermiculita (RVA)

O rejeito de vermiculita utilizado nesse estudo foi oriundo do Município de Santa Luzia, localizado no Estado da Paraíba-PB, onde se encontra uma das maiores jazidas de vermiculita do Brasil. O rejeito foi cedido por pesquisadora do Centro de Energias Alternativas e Renováveis (CEAR) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

Para dar início ao tratamento ácido desse rejeito foi necessário primeiramente reduzir o tamanho das suas partículas com auxílio de um moinho de bolas com rotação fixa, modelo SL-34 da marca Solab. Os materiais obtidos passaram por um processo de maceração com o auxílio de um pistilo e almofariz, e posteriormente foram peneirados em malha com padrão de 200 *mesh*. Em seguida, pesou-se 50 g do rejeito e adicionou-se a 500 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) a 2 mol.L⁻¹. O sistema foi mantido sob agitação contínua por 1 hora a temperatura de 80 °C. O sólido obtido foi então filtrado, lavado exaustivamente com água destilada até que o pH do filtrado ficasse igual ao pH da água utilizada para a lavagem (cerca de 2 litros) e seco por 24 horas em estufa a temperatura de 60 °C. Esse material foi encaminhado para as devidas caracterizações e posteriormente utilizado como adsorvente na purificação do biodiesel obtido nos testes catalíticos.

4.2.3 Caracterização da casca de ovos *in natura*, dos catalisadores sintetizados e do rejeito de vermiculita acidificado (RVA)

Os catalisadores de CaO foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH), Densidade Experimental por

Picnometria a Gás Hélio (DE), Potencial Zeta (ζ), Distribuição Granulométrica (DG), Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Análise Termogravimétrica (TGA/DrTGA).

As cascas de ovos *in natura* foram caracterizadas pelas análises de DRX, FTIR, EDX e TGA/DrTGA e o rejeito de vermiculita antes e após ativação ácida (RV e RVA) foi caracterizado por DRX, BET e EDX.

Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabsMaC), exceto EDX e TGA/DrTGA, as quais foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM). Ambos laboratórios pertencentes a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

4.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X é utilizada para identificar as fases presentes, a cristalinidade e o tamanho de cristalito dos materiais. Utilizou-se um difratômetro de raios X Bruker, modelo D2 Phaser. A varredura foi realizada na região de $10 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, a uma taxa de varredura de $0,016^\circ/\text{min}$ e radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) aplicando tensão e corrente anódica de 40 kV e 30 mA, respectivamente. O *software* Diffrac.EVA foi utilizado para analisar as fases cristalinas usando o banco de dados do Powder Diffraction File (PDF-2).

4.2.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para atestar a identidade dos materiais, dando informações estruturais sobre as bandas dos agrupamentos das moléculas em análise. As bandas localizadas na região do comprimento de onda dão indício do tipo de ligação presente na estrutura da molécula. Os espectros de FTIR de reflexão total atenuada (ATR) das amostras estudadas foram obtidos usando um espectrômetro VERTEX 70FT-IR-BRUKER, com resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras e comprimento de onda entre 4000 e 200 cm^{-1} . Esta técnica foi utilizada para observar as bandas características dos materiais residuais e do rejeito estudado.

4.2.3.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH)

A medida de área superficial e as isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas pelo método de adsorção de nitrogênio (N_2), utilizando um equipamento modelo Autosorb iQ, marca Quantachrome Instruments. Para a análise dos resultados de área superficial foi utilizada a teoria desenvolvida por Brunauer, Emmet Teller (BET). A partir desta técnica

também foi determinado o tamanho médio de partículas por meio da Equação 2 (REED, 1996).

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad (2)$$

Onde:

D_{BET} = diâmetro esférico médio equivalente (nm);

S_{BET} = área superficial determinada pelo método BET ($m^2 \cdot g^{-1}$);

ρ = densidade verdadeira teórica ($g \cdot cm^{-3}$);

6 = fator teórico adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

As densidades teóricas (ρ) utilizadas foram obtidas de acordo com as fichas cristalográficas do pacote de dados do Powder Diffraction File (PDF-2). O volume de poro e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

4.2.3.4 Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)

A densidade é definida como sendo a razão entre a massa e o volume de um corpo ou substância. Para materiais homogêneos ela é considerada constante, no entanto, para materiais heterogêneos ou porosos a determinação desta propriedade é mais complexa, envolvendo os conceitos de densidade real e densidade aparente (OLIVEIRA et al., 2010).

Materiais porosos são constituídos do sólido propriamente dito, que é o volume real e de poros referente ao volume de vazios entre os aglomerados de partículas; estes vazios ocupam parte do volume total do sólido poroso. Na área de catálise, o conhecimento dos poros, sua forma e como eles se distribuem, são requisitos importantes. Por isso a importância de se estudar a densidade, pois de certa forma suas medidas definem a massa de sólido catalítico que será utilizada num reator industrial (DANTAS, 2016).

A densidade real considera apenas o volume do conjunto que compõe a amostra, sem considerar o espaço vazio existente, e é denominada aparente quando inclui no cálculo do volume, os espaços vazios que podem existir no interior da amostra (OLIVEIRA et al., 2010).

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 dessa análise consistiu na pesagem das amostras em quantidade aproximadamente de 2,0 g e em seguida colocadas em estufa a temperatura de 100 °C por 12 horas, com a finalidade de se retirar a umidade (este procedimento é pré-requisito para não ocorrer o risco de danificar o

equipamento). Posteriormente, as amostras foram 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*) experimental.

4.2.3.5 Potencial Zeta (ζ)

O teste de potencial zeta é uma prática comum para encontrar as mudanças de propriedades eletrocinéticas em superfícies. A estabilidade referente à capacidade de dispersão das amostras estudadas no meio foi avaliada pela medida do potencial zeta, utilizando um analisador de nanopartículas HORIBA SCIENTIFIC (modelo SZ-100 séries). Foi avaliado o potencial zeta das amostras para o pH 7. A faixa de estabilidade de partículas compreende regiões maiores do que 30 mV, sendo a faixa de instabilidade entre $-30 \text{ mV} \leq \text{Potencial Zeta} \leq 30 \text{ mV}$.

4.2.3.6 Distribuição Granulométrica (DG)

As análises granulométricas das amostras foram realizadas na faixa de 0,3 nm a 8 μm em um analisador de nanopartículas HORIBA Scientific, modelo SZ-100 séries, 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. O 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 foi utilizada 0,1 g da amostra diluída com 50% de sílica em solução como defloculante.

4.2.3.7 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Essa técnica consiste na determinação semiquantitativa da composição química dos elementos presentes na amostra. Baseia-se na investigação de uma amostra através das interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Foi utilizado o modelo EDX-720, da marca SHIMADZU.

4.2.3.8 Análise Termogravimétrica (TGA/DrTGA)

A avaliação da estabilidade térmica das amostras foi realizada pela análise termogravimétrica (TGA/DrTGA) em um equipamento da marca SHIMADZU, modelo DTG

60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg da amostra, sendo acondicionada em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $12,5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa variando da temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio, com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, buscando identificar a temperatura de eliminação da parte orgânica das amostras, dos formadores de poros e as possíveis transformações de fase a elevadas temperaturas.

4.2.4 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram divididos em 4 (quatro) etapas com a finalidade de avaliar a conversão em ésteres e o rendimento final do biodiesel (massa do óleo/massa do biodiesel) em diferentes condições. As reações de todas as etapas foram conduzidas em um reator de aço inox o qual comporta 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. A agitação e o aquecimento do sistema foram promovidos por uma placa com aquecimento e agitação magnética. O desempenho catalítico do óxido de cálcio (CaO) oriundo das cascas de ovos foi avaliado com a finalidade de verificar sua eficiência na reação de transesterificação metílica do óleo de soja. Em todas as etapas foram utilizados 15 g do óleo. Previamente a reação, o óleo foi seco em estufa a temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. A quantidade em gramas das amostras testadas como catalisadores foi calculada em relação à massa do óleo. Todas as reações foram realizadas em triplicata no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCG.

Na primeira etapa, os catalisadores calcinados de CaO em diferentes temperaturas foram submetidos aos testes reacionais utilizando um sistema adaptado com base na metodologia proposta por Dantas (2016), com intuito de maximizar a atividade catalítica. A condição reacional para síntese do biodiesel está apresentada na Tabela 10.

Ao término do tempo reacional, o reator foi resfriado rapidamente com banho de água e gelo para encerrar a reação. A mistura foi levada para a centrífuga permanecendo por 30 minutos sob agitação de 3000 rpm. Em seguida, a mistura foi levada para um funil de decantação, onde se deu início ao processo de lavagem do biodiesel (purificação) com água destilada ($\sim 150 \text{ mL}$) aquecida a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ com intuito de retirar remanescentes do álcool, catalisador e outras impurezas. Após o processo de purificação o biodiesel foi encaminhado novamente para a centrífuga, permanecendo por mais 30 minutos. Posteriormente, foi armazenado em vidro âmbar para proteger da ação da luz e mantido sob refrigeração, até ser encaminhado para as devidas caracterizações.

A segunda etapa teve início com a seleção do melhor catalisador, ou seja, o que apresentou maior eficiência catalítica nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja e melhor rendimento na primeira etapa. A condição reacional desta etapa para síntese do biodiesel foi igual à da primeira etapa (Tabela 10), porém o biodiesel obtido aqui foi purificado a seco, de forma inédita, através de um adsorvente a base de rejeito de vermiculita, com o intuito de aumentar o rendimento final (massa do óleo/massa do biodiesel) e eliminar etapas de lavagens que geram grandes quantidades de águas residuais.

Assim como na primeira etapa, após o término da reação o produto formado também foi levado para a centrífuga permanecendo por 30 minutos sob agitação de 3000 rpm. Em seguida, colocou-se o produto obtido para aquecimento e agitação lenta até atingir a temperatura de 75 °C, quando foi adicionado diretamente 2% do adsorvente RVA com relação à massa do biodiesel pesado, onde permaneceu por 15 minutos, segundo metodologia adaptada de Faccini (2008). O biodiesel foi então levado para centrífuga permanecendo por mais 30 minutos para a retirada do adsorvente, e então armazenado em frasco âmbar sob refrigeração para a realização das análises.

Tabela 10. Condições reacionais referentes à primeira e segunda etapa utilizadas na transesterificação metílica do óleo de soja catalisado por CaO oriundo das cascas de ovos de galinha.

Etapa	Purificação	Temperatura reacional (°C)	Porcentagem de catalisador (%)	Razão molar (óleo/álcool)	Tempo de reação (h)
1 ^a	Via úmida	180	2	1:15	1
2 ^a	Via seca	180	2	1:15	1

Fonte: Autoria própria, 2021.

Na terceira e quarta etapas a purificação final do biodiesel foi feita também via lavagem a seco. Em ambas as etapas foram realizados novos testes catalíticos com o intuito de investigar como a conversão em ésteres e o rendimento final da reação se comportam com a modificação de alguns parâmetros reacionais em relação as variáveis independentes. As novas condições reacionais adotadas estão ilustradas na Tabela 11.

Tabela 11. Condições reacionais referentes à terceira e quarta etapa utilizadas na transesterificação metílica do óleo de soja catalisado por CaO oriundo das cascas de ovos de galinha.

Etapa	Purificação	Temperatura reacional (°C)	Porcentagem de catalisador (%)	Razão molar (óleo/álcool)	Tempo de reação (h)
3 ^a	Via seca	140	2	1:12	1
4 ^a	Via seca	180	2	1:9	1

Fonte: Autoria própria, 2021.

4.2.5 Análise por Cromatografia Gasosa

Os produtos resultantes das reações de transesterificação metílica foram analisados quanto ao percentual de conversão em éster metílico conforme metodologia descrita por Marchetti e Errazu (2008). 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 Ultimetal “*Select Biodiesel Glycerides + RG*” (15 m x 0,32 mm x 0,45 µm). 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 gás hidrogênio (H₂) de alta pureza. Foram diluídos 50 mg das amostras em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posteriormente foi injetada 1 µL dessa solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. A análise foi desenvolvida no LabSMaC da UAEMa/UFCG.

4.2.6 Análise Físico-química do Biodiesel

4.2.6.1 Índice de Acidez

O índice de acidez (I.A) é uma análise importante, pois ela revela o estado de conservação dos óleos. Quando seus valores são altos, há indicativo de hidrólise e oxidação destes óleos. Assim, elevados índices de acidez têm um efeito bastante negativo sobre a qualidade do óleo, a ponto de torná-lo impróprio para fins carburantes. Além do mais, a acidez elevada pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica dos combustíveis na câmara de combustão, além de colaborar para ação corrosiva do motor. Este índice é expresso em miligramas de hidróxido de potássio para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra. A decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz, e a rancidez é quase sempre acompanhada pela formação de ácido graxo livre.

O índice de acidez foi determinado de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Para esta determinação pesaram-se cerca de 2,0 g da amostra em *erlenmeyer*, em seguida adicionou-se 25 mL de uma mistura de éter etílico e álcool etílico (95%) preparada na proporção 2:1 em volume, previamente neutralizada com solução de hidróxido de potássio (KOH) de concentração 0,1 N. Foram então adicionadas 2 (duas) gotas de fenolftaleína como indicador e titulou-se com a solução de KOH 0,1 N até atingir a coloração rósea. O resultado foi calculado pela relação entre a massa em miligramas de hidróxido de potássio consumidos por grama de amostra analisada. A determinação do índice de acidez está expressa na Equação 3.

$$I.A = \frac{(V-Pb)*F*M*MM_{KOH}}{P} \quad (3)$$

onde,

I.A. corresponde ao índice de acidez, *V* representa o volume gasto da solução de hidróxido de potássio padronizado, *Pb* representa o volume gasto da prova em branco, sendo esta uma amostra que contém todos os constituintes exceto o óleo, *F* é o fator de correção que expressa a relação entre a concentração verdadeira e a concentração esperada, comumente utilizado para corrigir eventuais erros durante o preparo da solução, *M* é a molaridade da solução real de hidróxido de potássio, *MM_{KOH}* é a massa molar de hidróxido de potássio e o *P* é a massa real da amostra pesada em gramas.

4.2.6.2 Índice de Iodo

O índice de iodo (I.I) de óleos ou gorduras representa a massa de iodo expressa em gramas que se adicionam a 100 g dos óleos ou gorduras. Esta análise proporciona uma medida do grau de insaturação nas cadeias de ácidos graxos que constituem o óleo. O iodo reage com as duplas ligações, ou seja, quanto maior o grau de insaturação maior será o índice de iodo. Logo, um alto valor do índice de iodo, significa um aumento no risco de polimerização do combustível em motores. As reações de polimerização, ciclização e oxidação proporcionam aumento do grau de saturação da amostra causado pelas rupturas das ligações duplas (FARIAS, 2011).

O índice de iodo foi determinado de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (1985). Para esta determinação pesou-se 0,05 g de amostra em um *erlenmeyer* de 250 mL e adicionou-se 3 mL de clorofórmio. Em seguida foi adicionado 10 mL de solução de Wijs e agitou-se cuidadosamente com movimento de rotação para homogeneizar a solução. Essa

mistura foi deixada em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente por 30 min. Após o tempo decorrido, adicionou-se 8 mL de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida. Titulou-se com tiosulfato de sódio 0,1 N até o aparecimento de uma coloração amarela. Adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 1% e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da cor azul. O índice de iodo foi determinado por meio da Equação 4.

$$I.I = \frac{(Pb-A)*N*F*12,69}{P} \quad (4)$$

onde,

Pb representa o volume do titulante gasto na prova em branco, *A* corresponde ao volume do titulante gasto pela amostra, *M* é a Molaridade [0,1 mol/L de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃)], *F* é o fator de correção e *P* a massa da amostra de óleo em gramas.

Em geral, os valores de índice de iodo descritos na literatura variam entre 50 e 150 g I₂/100 g, no entanto, podem atingir até 180 g I₂/100 g ou mais, para produtos de estrutura poli-insaturados. Valores acima de 130 g I₂/100 g aumentam o risco à deterioração por polimerização (KNOTHE et al., 2006). A determinação do I.I pela norma da ANP não estabelece um número fixo, devendo ser apenas anotado a faixa ou valor encontrado.

4.2.6.3 Densidade

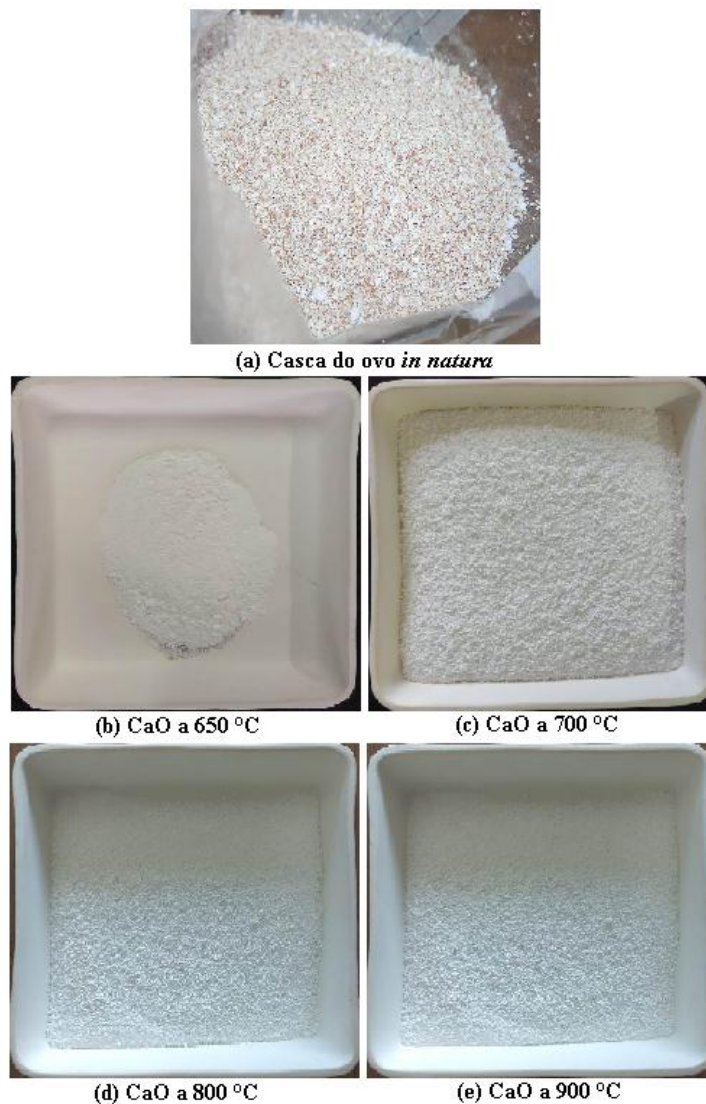
A análise da densidade do óleo de soja e dos biodieseis obtidos foi realizada com auxílio de densímetro portátil da marca DMA 35 com temperatura controlada a 20 °C.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do CaO a partir das Cascas de Ovos de Galinha

A casca de ovo *in natura* após passar pela operação de lavagem, secagem e diminuição das partículas, apresentou coloração ligeiramente rósea (Figura 4 (a)). Posteriormente, com o processo de calcinação foi possível observar a mudança de coloração para uma tonalidade mais branca para todas as amostras obtidas em diferentes temperaturas (Figura 4 (b), (c), (d) e (e)). Na Figura 4 está ilustrada a captura fotográfica da casca de ovo *in natura* e os materiais oriundos da sua calcinação por 2 horas em diferentes temperaturas, 650 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, denominadas OC65, OC7, OC8 e OC9, respectivamente.

Figura 4. Mudança de coloração após processo de calcinação durante o período de 2 horas: (a) Casca do ovo *in natura*, (b) Casca do ovo calcinada a 650 °C, (c) Casca do ovo calcinada a 700 °C, (d) Casca do ovo calcinada a 800 °C e (e) Casca do ovo calcinada a 900 °C.



Fonte: Autoria própria, 2021.

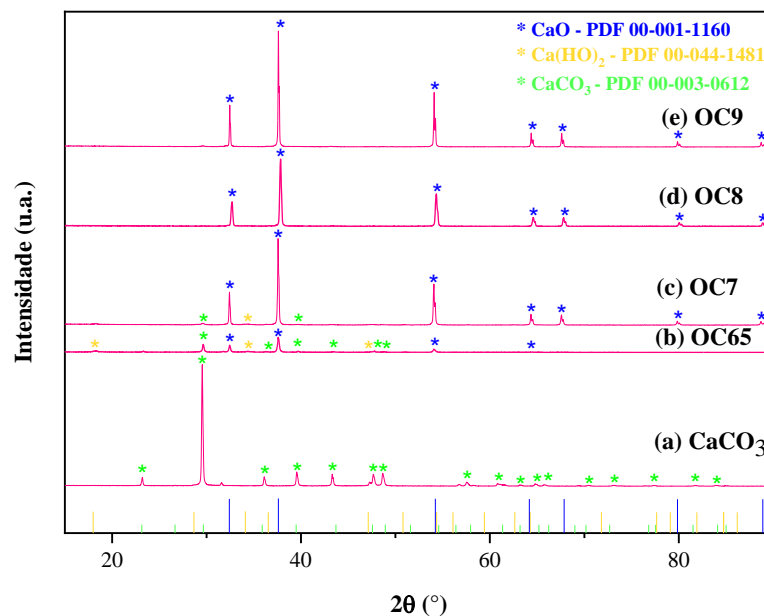
A mudança de coloração indica que houve um fenômeno químico no processo de calcinação, a cor branca que apareceu após as calcinações é característica do CaO, indicando a presença desse composto.

5.2 Caracterização dos Catalisadores de CaO

5.2.1 Difração de Raios X

As curvas de difração de raios X do carbonato de cálcio (CaCO_3) referente à casca do ovo *in natura* e dos catalisadores de óxido de cálcio (CaO) provenientes desse resíduo, obtidos em diferentes temperaturas de calcinação, estão ilustrados na Figura 5. De maneira geral, em todas as temperaturas de calcinação estudadas houve a formação do CaO, o que indica o sucesso da síntese praticada da casca do ovo para obtenção de CaO. No entanto, apenas as temperaturas de 800 e 900 °C apresentaram fase única de CaO, as demais temperaturas de calcinação (650 e 700 °C) apresentaram resquícios de fases secundárias referentes ao CaCO_3 e ao hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2).

Figura 5. Difratogramas de raios X da amostra da casca do ovo *in natura* (CaCO_3) e dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha após tratamento térmico em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria, 2021.

A análise de difração de raios X da casca do ovo *in natura*, apresentada na Figura 5 (a) determinou a presença da fase ativa do carbonato de cálcio (CaCO_3) de fase cristalina romboédrica (calcita), evidenciada pelo aparecimento do pico de difração principal $2\theta = 29,4^\circ$ estando de acordo com a ficha do padrão cristalográfico PDF 00-003-0612 do CaCO_3 (ANEXO II). Este perfil está de acordo com aquele encontrado por Gollakota et al. (2019),

característico das calcitas, comumente encontradas nos rejeitos de casca de ovos.

Observa-se também que todas as amostras calcinadas em diferentes temperaturas (difratogramas das Figuras 5 (b), (c), (d) e (e)) apresentaram a fase majoritária do CaO e exibiram como pico principal $2\theta = 37,65^\circ$, correspondente ao CaO de fase cúbica. Essa fase foi identificada mediante a ficha padrão PDF 00-001-1160 (ANEXO II). Tais resultados foram similares aos encontrados por Goli e Sahu (2018) os quais sintetizaram CaO a partir das cascas de ovos de galinha em uma faixa de temperatura de 500 a 1100 °C visando sua aplicação como catalisador na produção do biodiesel de óleo de soja; também por Sree et al. (2020) quando calcinaram cascas de ovos de galinha em temperaturas de 700 a 900 °C para obter CaO e aplicá-lo na fotodegradação de poluentes orgânicos (azul de metileno e azul de toluidina), e ainda por Rahman et al. (2021) quando calcinaram cascas de ovos de galinha a 900 °C e doparam com zinco no intuito de catalisar as reações de óleo de fritura para conversão em biodiesel.

As amostras calcinadas a 650 °C (Figura 5 (b)) e 700 °C (Figura 5 (c)) apresentaram picos menos intensos em $34,34^\circ$ correspondentes ao hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) da fase hexagonal (padrão cristalográfico PDF 00-044-1481, ANEXO II), atribuído à absorção de umidade do ar. Além de picos em $36,76^\circ$ e $39,76^\circ$ característicos do carbonato de cálcio (CaCO_3) pertencentes à fase romboédrica (padrão cristalográfico PDF 00-003-0612, ANEXO II), e podem ser atribuídos à carbonatação através da absorção do dióxido de carbono (CO_2) presente na atmosfera (NAGABHUSHANA et al., 2017; SORIA-FIGUEROA et al., 2020).

Na Tabela 12 estão descritos os resultados da cristalinidade e do tamanho de cristalito, a partir dos resultados de DRX, para a reflexão de primeira ordem das amostras do CaCO_3 e do CaO obtido em diferentes temperaturas de calcinação.

Tabela 12. Valores de cristalinidade e tamanho de cristalito calculados a partir dos difratogramas de raios X da amostra de casca do ovo *in natura* (CaCO_3) e dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha.

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)	Cristalinidade (%)
CaCO_3	56,58	86,9
OC65	42,84	76,3
OC7	58,38	86,4
OC8	46,14	90,0
OC9	78,09	90,2

Fonte: Autoria própria, 2021.

Observou-se para a amostra da casca do ovo *in natura* (CaCO_3) tamanho de cristalito de 56,58 nm e cristalinidade de 86,9%. A amostra OC65 apresentou tamanho de cristalito de

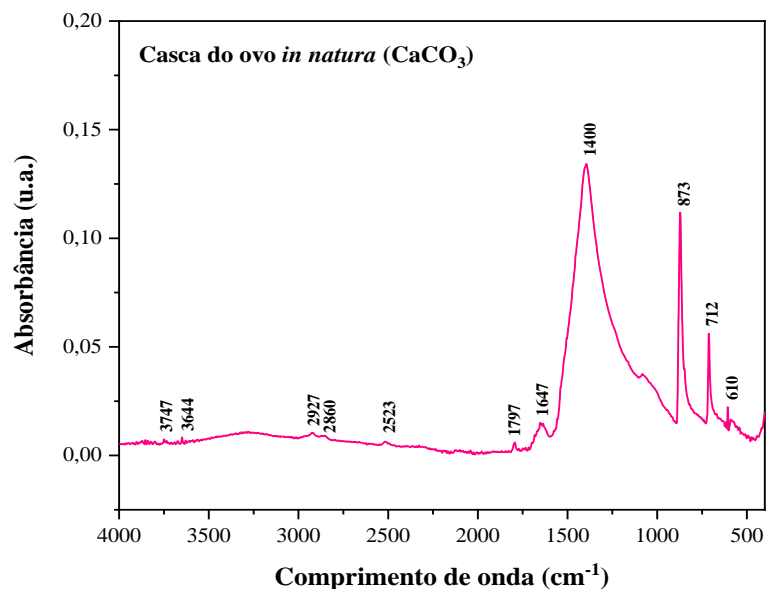
42,84 nm e uma cristalinidade de 76,3%. A amostra OC7 expôs tamanho de cristalito 58,38 nm e cristalinidade 86,4%. A amostra OC8 obteve tamanho de cristalito 46,14 nm e cristalinidade 90%. Por fim, a amostra OC9 obteve tamanho de cristalito 78,09 nm e cristalinidade 90,2%.

Os maiores resultados de tamanho de cristalito e de cristalinidade foram obtidos para a amostra calcinada a 900 °C (OC9) que obteve um aumento de 82,28% para o tamanho de cristalito e 18,22% para sua cristalinidade quando comparada a amostra calcinada a 650 °C (OC65) a qual obteve os menores valores relacionados a ambos os parâmetros. Tal valor pode estar relacionado ao pico principal dessa amostra, indicado na análise de DRX, quando comparado com as demais, visto que o cálculo da cristalinidade e do tamanho de cristalito leva em consideração a meia altura da largura basal do pico principal. Isto sendo consequência do crescimento dos cristalitos favorecido pela maior temperatura aplicada.

5.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro na região do infravermelho por transformada de Fourier da amostra de carbonato de cálcio *in natura* (CaCO_3) está ilustrado na Figura 6.

Figura 6. Espectro de absorção no infravermelho para a amostra da casca do ovo *in natura* (CaCO_3).



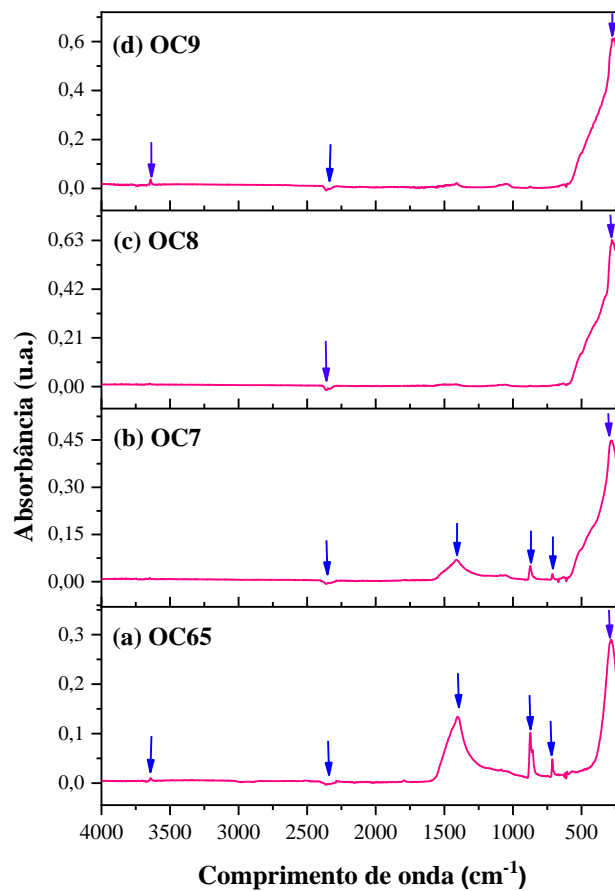
Fonte: Autoria própria, 2021.

Na Figura 6 podem ser observadas 3 (três) atribuições vibracionais do CaCO_3 referentes à fração calcita, absorvendo em 712 cm^{-1} , 873 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} . A banda de absorção próxima a 2523 cm^{-1} indica a presença do radical HCO_3^- residente no material. As bandas que aparecem próximas a 2860 cm^{-1} e 2927 cm^{-1} podem estar associadas aos

diferentes modos vibracionais das espécies, CH e NH da matéria orgânica existente na amostra. As bandas próximas a 3644 cm^{-1} e 3747 cm^{-1} correspondem ao estiramento OH da água, que deve ser proveniente da umidade na amostra. Tais resultados foram semelhantes aos encontrados por Silva et al. (2010) quando calcinaram o CaO a partir de conchas de ostras e mexilhões visando sua caracterização físico-química e microestrutural.

Na Figura 7 estão ilustrados os espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de CaO obtidas do processo de calcinação.

Figura 7. Espectros na região do infravermelho para os catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha à diferentes temperaturas de calcinação.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Observa-se para todas as amostras calcinadas a presença de bandas abaixo de 500 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento da ligação metal-oxigênio (Ca-O), características do óxido de cálcio (CaO) (FACCIO et al., 2015; SANTOS et al., 2019). Resultados semelhantes foram encontrados por Pandit e Fulekar (2017), Kirubakaran e Arul (2018) e Singh et al. (2019) quando estudaram o CaO obtido a 900 °C oriundo de cascas de ovos de galinha para aplicação como catalisador na produção de biodiesel de microalgas, gordura de frango e óleo de kusum, respectivamente.

No espectro de FTIR das amostras OC65 e OC7 (Figura 7 (a) e (b)) foi possível observar a presença de uma banda larga em torno de $1600-1400\text{ cm}^{-1}$, bem como uma banda fraca em 870 cm^{-1} e 700 cm^{-1} , correspondentes ao alongamento assimétrico de C-O para grupo carbonáceo, atribuídas a presença do carbonato de cálcio (CaCO_3). Estando, tais resultados coerentes com aqueles encontrados por Putra et al. (2018) e Resende et al. (2020) quando sintetizaram o CaO a partir de cascas de ovos de galinha para aplicação como catalisador na conversão do óleo de fritura em biodiesel.

Foi observada ainda para todas as amostras uma banda em torno de 2349 cm^{-1} , provavelmente devido à interação entre o dióxido de carbono (CO_2) e o cálcio (Ca), relacionada à carbonatação através da absorção do CO_2 presente na atmosfera no momento de manusear as amostras até o espectrofotômetro (NAVEEN et al., 2020).

A presença da banda entre $3700-3500\text{ cm}^{-1}$ nas amostras OC65 (Figura (a)) e OC9 (Figura (d)) pode estar atribuída à vibração de flexão de H-O-H das moléculas de água na superfície externa das amostras, o que pode ter ocorrido também durante o manuseio para aquisição do espectro (NUNES, 2018).

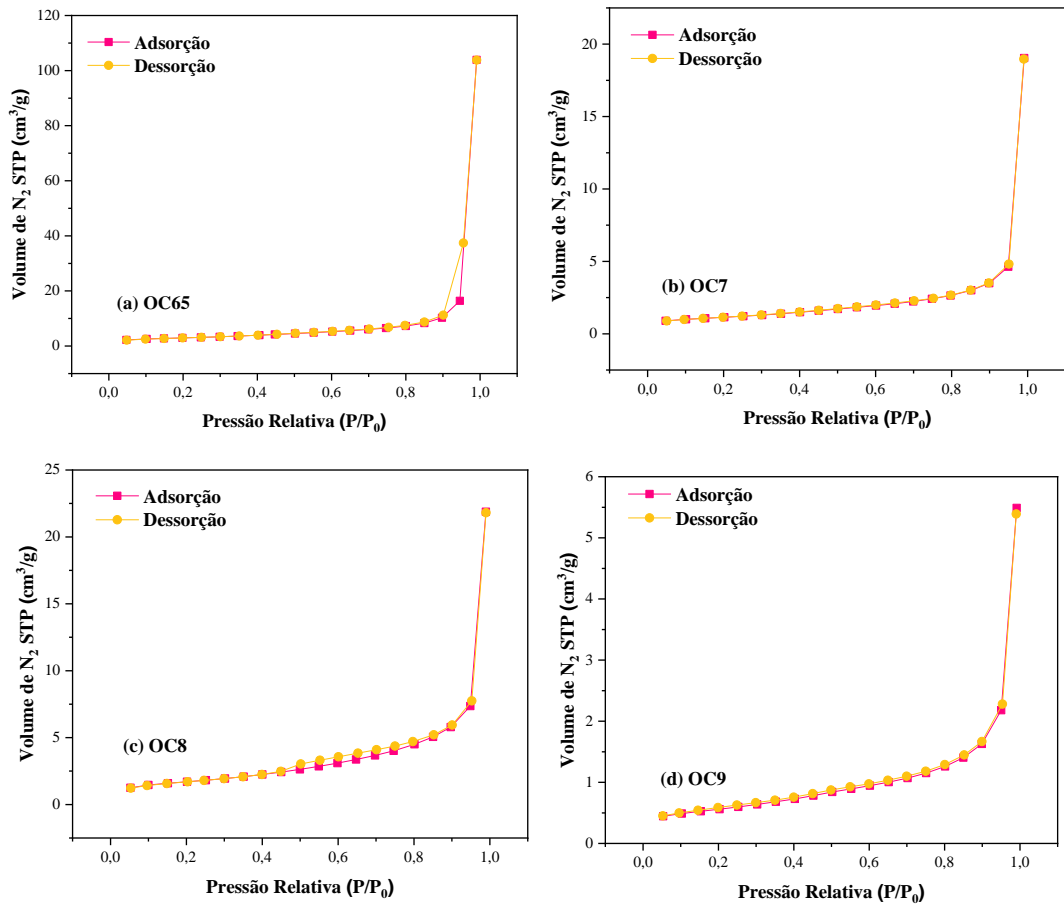
5.2.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH)

O método de adsorção gasosa de N_2 a 77 K é bastante utilizado na área da catálise heterogênea com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa do catalisador, e se baseia na determinação da quantidade de um gás inerte, requerido para formar uma camada monomolecular sobre a superfície deste sólido, a uma temperatura constante.

Na Figura 8 estão ilustradas as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K das amostras de CaO calcinadas em diferentes temperaturas ($650, 700, 800$ e $900\text{ }^\circ\text{C}$). A linha tracejada na cor rosa representa a adsorção (condensação de líquido nos poros) e a linha tracejada na cor amarela representa a dessorção (evaporação de líquidos nos poros).

Observa-se que as diferentes temperaturas de calcinação nas amostras de CaO não interferiram no comportamento das curvas de adsorção/dessorção. Todas as amostras estudadas apresentaram estruturas de superfícies semelhantes, que de acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976) se enquadra variando entre o tipo II para as amostras OC7 e OC9 (Figura (b) e (d)) característica de sólidos não porosos ou macroporos, e o tipo IV (sólidos com mesoporos) para as amostras OC65 e OC8 (Figura (a) e (c)), apresentando *loops* de histerese do tipo H3 com poros em formato de cunhas, cones e/ou placas paralelas.

Figura 8. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha: (a) OC65, (b) OC7, (c) OC8 e (d) OC9.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Ambas as isotermas correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, típicas de materiais heterogêneos. Tais características são um bom indicativo da possível presença de sítios químicos ativos na superfície das amostras, que por sua vez favorecem atividade catalítica. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Zhu et al. (2021) quando estudaram o CaO oriundo de casca do ovo de galinha empregado com prata (Ag) para aplicação como catalisador heterogêneo na síntese de biodiesel do óleo de soja.

Na Tabela 13 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) e a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_c), referente às amostras de CaO. De forma geral, todas as amostras de CaO apresentaram baixas áreas superficiais, estando em acordo com a literatura. A exemplo dos trabalhos de Yin et al. (2016) que reportaram área superficial de $2,23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o CaO oriundo das cascas de ovos de pata calcinadas de 500 a 900 °C e Resende et al. (2020) que relataram área superficial de $3,195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para CaO obtido através

das cascas de ovos de galinha calcinadas a 900 °C por 2 horas, ambos os trabalhos voltados para a área de catálise.

Tabela 13. Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro dos catalisadores OC65, OC7, OC8 e OC9 oriundos das cascas de ovos de galinha.

Catalisadores	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{BET} (nm)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	R_p (Å)	T_c (nm)	D_{BET}/T_c^*
OC65	10,447	172,99	0,161	164,510	42,84	4,0380
OC7	3,978	454,30	0,029	17,067	58,38	7,7817
OC8	6,042	299,11	0,033	19,139	46,14	6,4826
OC9	1,955	924,41	0,008	17,056	78,09	11,8377

*Tamanho de cristalito obtido a partir das fichas padrões difratométricas.

Fonte: Autoria própria, 2021.

É cabível relatar algumas considerações acerca dos dados apresentados na Tabela 13, os quais revelam que o maior valor de área superficial específica, de $10,447 m^2 \cdot g^{-1}$, foi obtido para a amostra OC65 e o menor valor de área superficial foi de $1,955 m^2 \cdot g^{-1}$, para a amostra OC9. Consequentemente, ambas as amostras apresentaram, respectivamente, o menor (172,99 nm) e o maior (924,41 nm) valor do tamanho de partículas. Desta maneira, com o incremento de temperatura, de 650 para 900 °C, ocorreu o favorecimento de condições adequadas para que o tamanho de partículas aumentasse 534,37% e consequentemente a área superficial diminuísse em 81,29%.

Observou-se ainda para a amostra OC65 que o volume de poros ($0,161 cm^3 \cdot g^{-1}$) aumentou e que o tamanho da partícula (172,99 nm) diminuiu quando comparada às demais amostras. No entanto, a redução do tamanho de partícula não diminuiu o raio do poro (164,510 Å), mas diminuiu o tamanho de cristalito e aumentou com isto a área superficial específica. Assim, observa-se um decréscimo de 95% no volume de poros quando do incremento de 650 para 900 °C e consequentemente o aumento no tamanho de partículas.

Para a amostra OC9 o volume de poros diminuiu ($0,008 cm^3 \cdot g^{-1}$) e o aumento do tamanho de partícula para essa amostra específica também não favoreceu o aumento do raio de poro (17,056 Å). No entanto, mesmo assim houve redução da porosidade interpartícula, pois ocorreu uma diminuição no volume dos poros quando comparada às demais. Resultados semelhantes foram encontrados por Kirubakaran e Arul (2018), estes autores correlacionaram tal comportamento ao tamanho da partícula com a pequena área superficial obtida, pois o processo de calcinação propiciou condições favoráveis ao crescimento das partículas, resultando em uma diminuição da área superficial, visto que sólidos pouco porosos possuem baixa área superficial e baixo volume de poros.

Desse modo, pode-se dizer que a atividade catalítica de um catalisador não é resultado apenas de sua alta área superficial, mas de vários outros fatores, como por exemplo, a forma e o tamanho de seus poros, o modo como estes estão distribuídos (proporcionando maior ou menor número de sítios ativos) e a sua forma granulométrica (LEAL, 2011).

Ainda, procurou-se correlacionar o volume de poros (que são os vazios entre os aglomerados das nanopartículas, que formam a sua estrutura) com os seus respectivos volumes adsorvidos de N₂. Percebe-se então, por meio dos gráficos ilustrados na Figura 8 que a maior porosidade entre as amostras estudadas foi esboçada pela OC65, alcançando a marca de aproximadamente 110 cm³/g, e a menor porosidade foi esboçada pela amostra OC9, apresentando aproximadamente 5,5 cm³/g. Isto provavelmente está relacionado com a porosidade de cada catalisador, ou seja, quanto maior a porosidade maior é o volume de N₂ adsorvido, confirmando assim os valores de volumes de poros obtidos para as amostras OC65 e OC9, que foram respectivamente de 0,161 e 0,008 cm³/g (Tabela 13). Materiais com a presença de porosidade interparticular tendem a serem bons catalisadores.

De acordo com os valores calculados para a relação tamanho de partícula/tamanho de cristalito (D_{BET}/T_c) a amostra que apresentou menos cristais por partícula (menos policristalina) foi a OC65 apresentando 4,04, sendo este o valor mais próximo de 1. Sabe-se que quanto mais próximo de 1 for esta relação, provavelmente o tamanho da partícula será mais próximo do tamanho do cristal, indicando desta maneira que a partícula tende a ser monocristalina (nanométrica), sugerindo que o tamanho de partícula é próximo do tamanho do cristal (KLUNG e ALEXANDER, 1962; DANTAS, 2020).

5.2.4 Densidade Experimental por Picnometria a Hélio (DE)

A picnometria utilizando gás Hélio (He) tem como objetivo avaliar a densidade e volume real do material de interesse. O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Normalmente, utiliza-se He porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor.

Na Tabela 14 encontram-se os valores das densidades experimental (DE - identificada a partir do ensaio picnométrico), teórica (DT - identificada a partir da Ficha Padrão do DRX), e relativa (DR - entre a densidade teórica e experimental) dos catalisadores de CaO obtidas nas diferentes temperaturas.

Tabela 14. Densidade experimental (DE), teórica (DT) e relativa (DR) dos catalisadores de CaO oriundo das cascas de ovos de galinha sintetizados em diferentes temperaturas de calcinação.

Catalisadores	DE (g.cm ⁻³)	^(*) DT (g.cm ⁻³)	DR (%)
OC65	2,6440	3,320	79,64
OC7	2,7613	3,320	83,13
OC8	3,1196	3,320	93,96
OC9	3,3854	3,320	101,97

^(*) Densidades teóricas obtidas a partir das fichas padrões difratométricas.

Fonte: Autoria própria, 2021.

De maneira geral, observa-se que as densidades experimentais obtidas foram muito próximas das densidades teóricas dos padrões de DRX, o que comprova a síntese bem-sucedida do CaO a partir de cascas de ovos de galinha com vistas na utilização como biocatalisador.

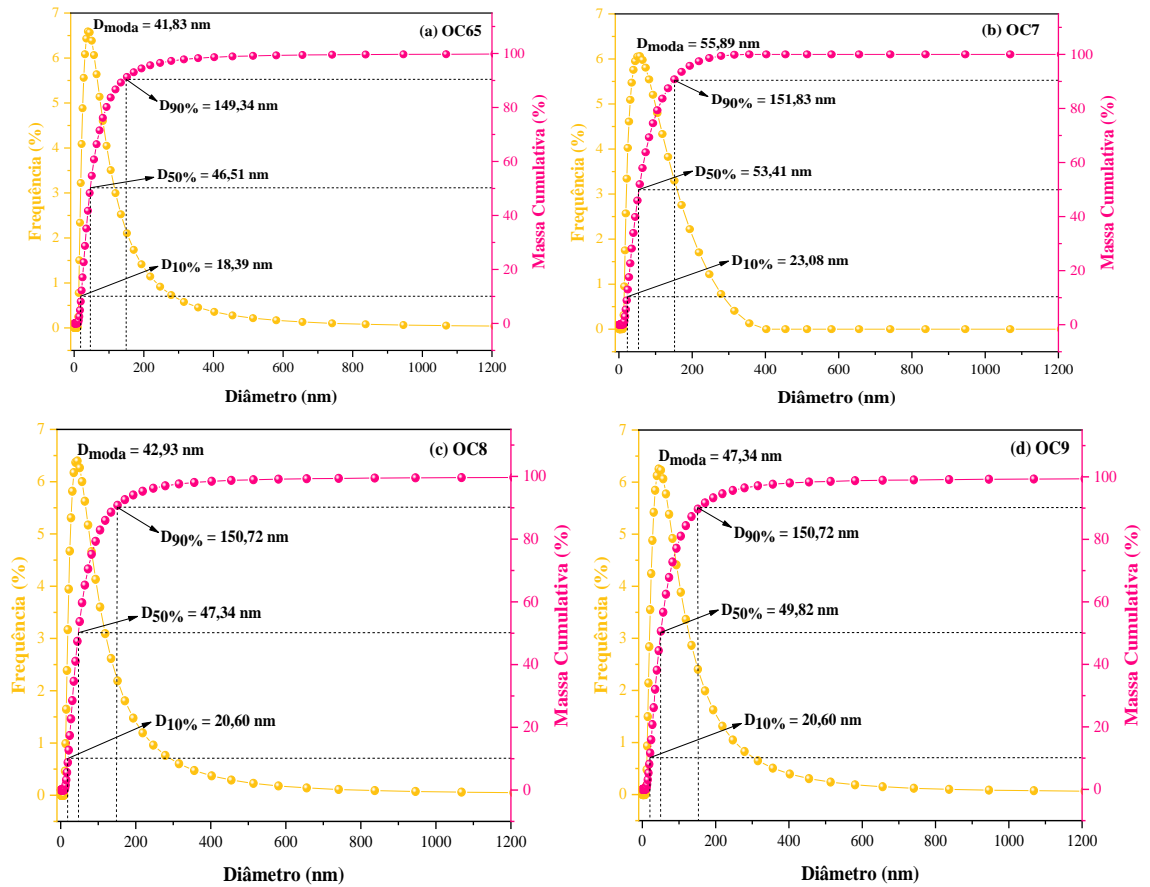
Ademais, o comportamento das amostras foi de forma tal que, com o aumento da temperatura de calcinação, ocorreu também um aumento da densidade, se aproximando cada vez mais do valor da densidade teórica do CaO, o que já era esperado, porque maiores temperaturas fornecem mais energia para o crescimento das partículas, favorecendo o coalescimento entre partículas, o que reduz a porosidade e torna as amostras mais densas. Isto corrobora ao reportado na análise por BET/BJH em relação a diminuição da porosidade.

Pinto (2021) quando realizou o tratamento térmico do CaO oriundo dos resíduos de casca de ovo de galinha para aplicação como catalisador das reações de biodiesel, semelhantemente observou o comportamento de aumento das densidades quanto maior eram as temperaturas aplicadas.

5.2.5 Distribuição Granulométrica (DG)

As análises granulométricas das amostras de CaO estão ilustradas graficamente na Figura 9, indicando os valores de distribuição dos diâmetros esféricos das partículas equivalentes em função da massa cumulativa das amostras. Em tese, observa-se uma distribuição larga, monomodal e com comportamento assimétrico à direita para as partículas de maiores tamanhos, cujos diâmetros medianos (50%) foram de 46,51 nm, 53,41 nm, 47,34 nm e 49,82 nm para as amostras de OC65, OC7, OC8 e OC9, respectivamente. Além de curvas com praticamente a mesma largura, sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios de partículas.

Figura 9. Distribuição granulométrica dos catalisadores oriundos das cascas de ovos de galinha: (a) OC65, (b) OC7, (c) OC8 e (d) OC9.



Fonte: Autoria própria, 2021.

O tamanho dos diâmetros das partículas dos catalisadores OC65, OC7, OC8 e OC9 de acordo com os índices de distribuição de tamanho de partícula D (10%), D (50%), D (90%), $D_{médio}$ e D_{moda} , estão apresentados na Tabela 15. Os parâmetros D (10%) e D (90%) estão correlacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto que, a mediana D (50%) está correlacionada aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 50%, $D_{médio}$ se refere ao diâmetro médio das partículas e o D_{moda} ao tamanho médio das partículas que mais se repetem.

De acordo com os dados, observa-se que a distribuição de tamanho de partícula alcança uma variação crescente, do início em D (10%) até D (90%) para todos os catalisadores de CaO. Os valores da mediana D (50%) de todas as amostras apresentaram valores próximos estando na faixa de 46,51 a 53,41 nm, indicando boa semelhança na distância média de separação entre as partículas. Estes resultados delineiam o mesmo comportamento observado para os tamanhos de cristalito (Tabela 12) dessas amostras.

Tabela 15. Diâmetros das partículas dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha de acordo com os índices de distribuição.

Catalisadores	D (10%) (nm)	D (50%) (nm)	D (90%)(nm)	(*)D _{médio} (nm)	D _{moda} (nm)
OC65	18,39	46,51	149,34	45,50	41,83
OC7	23,08	53,41	151,83	50,60	55,89
OC8	20,60	47,34	150,72	48,40	42,93
OC9	20,60	49,82	150,72	52,10	47,34

(*) D_{médio} obtido das fichas de distribuição granulométrica (ANEXO III).

Fonte: Autoria própria, 2021.

De maneira geral, observou-se um aumento de 14,5% do tamanho médio de partícula ($D_{médio}$) à medida que se aumentou a temperatura de calcinação, no intervalo de 600 a 900 °C, podendo-se deduzir que houve variação no tamanho das partículas devido ao processo de calcinação o qual proporcionou condições favoráveis ao crescimento das partículas. Esse resultado era esperado, pois, segundo Gouvêa et al. (2017) a granulometria é fortemente influenciada pela temperatura de calcinação.

Verificou-se, também, um aumento de 11,2% no tamanho médio das partículas da amostra OC65 para a amostra OC7 e um aumento de 7,6% da amostra OC8 para a OC9. No entanto, houve uma leve redução (4%) do tamanho médio de partículas da amostra OC7 para a amostra OC8, mostrando que mesmo calcinando materiais de composições químicas semelhantes e utilizando as mesmas condições de calcinação, os catalisadores produzidos podem apresentar características diferentes.

Com relação ao tamanho médio das partículas que mais se repetiram (D_{moda}) foi possível observar certa similaridade para todas as amostras de CaO, apresentando valores de 41,83 nm, 55,89 nm, 42,93 nm e 47,34 nm para OC65, OC7, OC8 e OC9, respectivamente. E, deste modo, todas as amostras confirmaram sua característica nanométrica, sendo isto um requisito importante para favorecer positivamente a atividade catalítica.

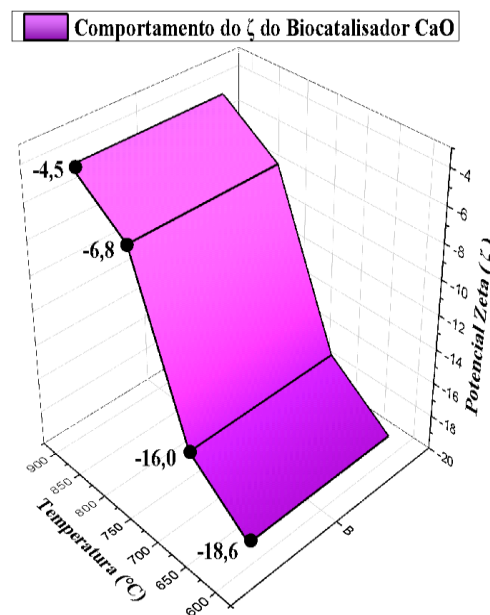
5.2.6 Potencial Zeta (ζ)

O teste de Potencial Zeta (ζ) é uma prática comumente utilizada para encontrar as mudanças nas propriedades eletrocinéticas em superfícies de sólidos e explicar os fenômenos de adsorção. O potencial zeta é um potencial elétrico que apresenta um efeito importante nas propriedades de superfície, ele está localizado no plano de cisalhamento das partículas (NEVES, 2017; LIU et al., 2021).

A faixa de estabilidade das partículas medida através do potencial zeta compreende regiões maiores do que 30 mV e a faixa de instabilidade compreende regiões entre $-30 \text{ mV} \leq \text{Potencial Zeta} \leq 30 \text{ mV}$ (MIKOLAJCZYK et al., 2015). Quanto mais próximo de 0 (zero) estiver o valor do potencial zeta, maior é a facilidade de ocorrer fenômenos de aglomeração das partículas, tornando menos estável a dispersão. Desse modo, pode-se afirmar que a formação de aglomerados depende fortemente da carga superficial a qual é responsável por estabilizar as nanopartículas dispersas e evitar a formação de aglomerados (MIKOLAJCZYK et al., 2015).

As medidas de potencial zeta realizadas em pH 7 para os catalisadores de CaO estão ilustradas na Figura 10.

Figura 10. Gráfico de superfície com os valores de potencial zeta dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha em diferentes temperaturas de calcinação.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Observa-se pelo gráfico ilustrado na Figura 10 que os valores de potencial zeta (ζ) dos diferentes catalisadores se mantiveram na faixa entre -4 e -20 mV indicando condições de baixa estabilidade, estando no limite de $\pm 30 \text{ mV}$, e, portanto, dentro da faixa de instabilidade. Segundo Doostmohammadi et al. (2011) em seu estudo sobre nanopartículas de vidro bioativo com potencial zeta negativo, as partículas mais negativas têm menos probabilidade de se aglomerarem.

Vale salientar que essa condição de instabilidade das partículas dos catalisadores de CaO é bastante favorável para a etapa de purificação do biodiesel. Pois, durante o processo de

centrifugação as partículas adquirem um comportamento heterogêneo e se sedimentam com mais facilidade devido à sua instabilidade (SILVA, 2017).

Dentre os catalisadores, OC9 foi a amostra que apresentou o valor de potencial zeta mais próximo de zero (-4,5 mV). 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. Portanto, pode-se deduzir que essa amostra foi a que apresentou mais facilidade de se aglomerar e de formar espécies de tamanhos variados. Isto corrobora ao comportamento semelhante ocorrido para as demais análises em relação a esta amostra citada, a exemplo do DRX, em que apresentou maior tamanho de cristalito e BET/BJH em que apresentou maior tamanho de partícula e menor área superficial, além da DG em que apresentou um aumento considerável do $D_{\text{médio}}$ à medida que se aumentou a temperatura de calcinação para 900° C.

5.2.7 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva permite identificar e quantificar os diferentes elementos químicos presentes no material, até mesmo em concentrações muito reduzidas. Os resultados de EDX para a casca do ovo *in natura* (CaCO_3) e para as amostras de CaO estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Percentuais dos elementos presentes na amostra de casca de ovo *in natura* e nos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha.

Elementos	CaCO ₃ (%)	OC65 (%)	OC7 (%)	OC8 (%)	OC9 (%)
Ca	98,30	99,42	99,56	98,00	98,57
P	0,87	-	-	0,89	0,90
Sr	0,45	0,30	0,31	0,35	0,36
K	0,22	-	-	0,42	-
S	0,16	0,13	0,13	0,13	0,17
Al	-	0,15	-	0,17	-
Cu	-	-	-	0,04	-

Fonte: Autoria própria, 2021.

Para todas as amostras foi identificado em maior porcentagem o cálcio (Ca), apresentando grau de pureza acima de 98%. Além da presença de estrôncio (Sr) expressando porcentagem acima de 0,30%, provavelmente devido à similaridade química com o cálcio e de traços de enxofre (S) acima de 0,13%. Resultados semelhantes também foram encontrados

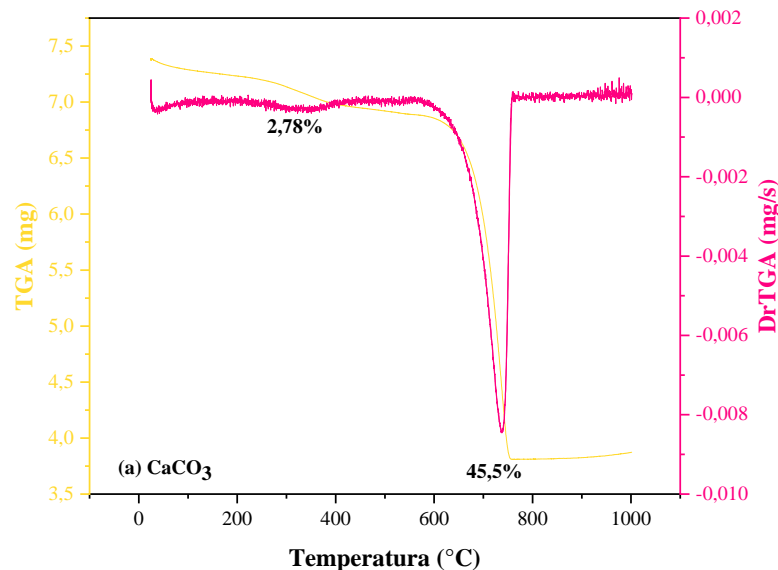
por Cordeiro (2019) que obteve uma composição química de 99,57% de óxido de cálcio, com presença de 0,2% de óxido de estrôncio em seu estudo com CaO obtido da calcinação da casca do ovo branco para aplicação como catalisador das reações de biodiesel do óleo de soja e por Yin et al. (2016) que obteve 98,16% de cálcio e 0,22% de enxofre em seu estudo com CaO obtido da calcinação de casca de ovos de pata para aplicação em catálise.

5.2.8 Análise termogravimétrica (TGA/DrTGA)

A resistência térmica é fundamental para que se tenha um bom catalisador, e pode ser aferida mediante uma análise termogravimétrica (TGA e DrTGA) em que a massa do catalisador numa atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta (em geral linearmente com o tempo) com a finalidade de estudar em detalhes o caminho das alterações que o aquecimento pode provocar nas substâncias (DANTAS, 2016). Esta análise indica a estabilidade térmica das amostras em estudo e visa estabelecer a faixa de temperatura nas quais o material adquire composição química definida, ou a temperatura onde se iniciam os processos como os de decomposição.

Os eventos observados a partir das curvas sobrepostas de TGA/DrTGA para a casca do ovo *in natura* estão ilustrados na Figura 11. Foi possível determinar as temperaturas de decomposição ($^{\circ}\text{C}$) e as perdas de massa ($\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$).

Figura 11. Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA da casca do ovo *in natura* (CaCO_3).



Fonte: Autoria própria, 2021.

A curva apresentou 2 (duas) regiões de perda de massa que pode ser melhor visualizada pela curva de DrTGA. No primeiro evento, o material apresentou uma perda de

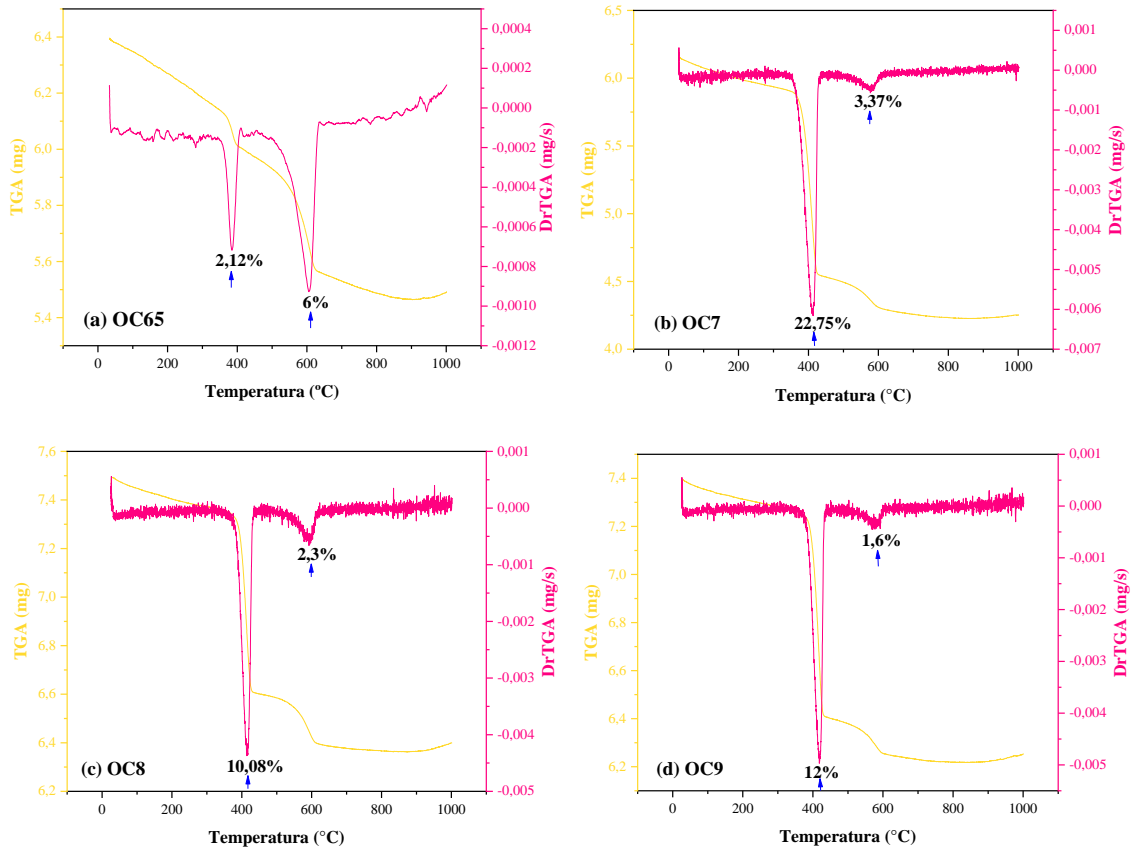
massa de 2,78% numa faixa de 25,5 a 401,43 °C, referente à perda de materiais voláteis tais como água e matéria orgânica. Acredita-se que a baixa perda de massa encontrada pode estar associada a remoção da membrana aderida à casca de ovo, por ela ser constituída de carboidratos e proteínas, ou seja, rica em matéria orgânica. O segundo evento ocorreu no intervalo entre 401,43 e 765,62 °C, com perda de massa 45,5%, estando relacionada com a liberação de dióxido de carbono (CO₂) oriundo da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃). A perda de massa total obtida para a casca de ovo *in natura* foi de 48,28%. Resultados semelhantes foram encontrados por Castro (2017) que também identificou dois eventos de perda de massa, o primeiro de 1,95% numa faixa de 30 a 400 °C e o segundo no intervalo entre 400 e 800°C, especificamente em 782,3 °C, no qual houve uma perda de massa de 42,88% quando estudou o CaO obtido a partir de cascas de ovos de galinha visando sua aplicação na catálise heterogênea do óleo de algodão em biodiesel.

O comportamento térmico dos catalisadores de CaO obtidos em diferentes temperaturas, pode ser avaliado a partir da análise termogravimétrica (TGA) e de sua derivada (DrTGA). Na Figura 12 (a), (b), (c) e (d), encontram-se as curvas TGA/DrTGA referentes às amostras OC65, OC7, OC8 e OC9, respectivamente.

De maneira geral, para os 4 (quatro) catalisadores de CaO foi observado o mesmo perfil das curvas sobrepostas de TGA/DrTGA. Além de 2 (dois) eventos térmicos similares. O primeiro evento ocorreu na faixa de 340 a 450 °C, com perda de massa de 2,12%, 22,75%, 10,08% e 12% para as amostras de OC65, OC7, OC8 e OC9, respectivamente, sendo atribuídas a decomposição do hidróxido de cálcio Ca(OH)₂. Isso evidencia que o CaO absorve umidade presente na atmosfera e forma Ca(OH)₂. Este resultado corrobora ao observado experimentalmente quanto a limitação de se manter sem umidade os catalisadores sintetizados em diferentes temperaturas.

O segundo evento ocorreu para na faixa de 517 a 643 °C, observando-se uma perda de massa de 6%, 3,37%, 2,3% e 1,6% para OC65, OC7, OC8 e OC9, nesta ordem. A perda de massa desse segundo evento se refere à decomposição do CaCO₃, indicando que a sua formação ocorreu possivelmente devido a absorção de CO₂ atmosférico. Resultados semelhantes foram encontrados por Lee et al. (2014) quando estudaram o CaO industrial suportado em óxidos metálicos como catalisador na reação de biodiesel do óleo de jatropha e Barros et al. (2017) quando obteve o CaO proveniente de cascas de ovos de galinha para ser estudado na reação de eterificação de glicerol para obtenção de oligômeros de glicerol.

Figura 12. Curvas sobrepostas de TGA/DrTGA dos catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha: (a) OC65, (b) OC7, (c) OC8 e (d) OC9.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Na Tabela 17 estão descritos os valores de perda de massa, a quantidade de eventos, bem como o intervalo de temperatura em que ocorreram para todos os catalisadores de CaO.

Tabela 17. Dados de perdas de massa obtidas da termogravimetria (TGA/DrTGA) para os catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha.

Catalisadores	Eventos	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	Perda de massa total (%)
OC65	I	2,12	366,71 - 408,27	8,03
	II	5,91	517,91 - 642,58	
OC7	I	22,75	358,5 - 426,86	26,12
	II	3,37	540,6 - 612,51	
OC8	I	10,08	371,9 - 438,62	12,38
	II	2,3	543,06 - 615	
OC9	I	12	342,38 - 445,45	13,6
	II	1,6	535,95 - 598,56	

Fonte: Autoria própria, 2021.

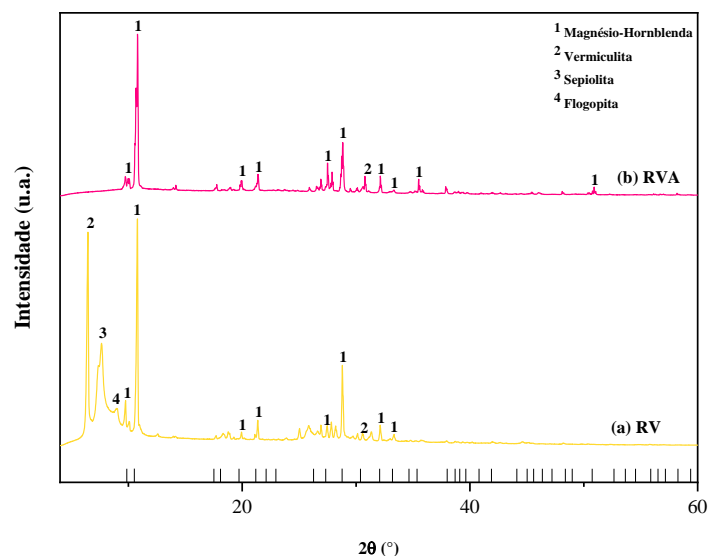
Os dados observados revelam que as amostras em estudo apresentaram boa estabilidade térmica, visto que não foram verificados elevados valores de perda de massa, sendo a maior referente à amostra OC7 de 26,12%. Portanto, todas as amostras se caracterizam como estáveis, pois não apresentaram variação significativa em suas respectivas massas em função do tempo e temperatura programados, sendo esta estabilidade térmica uma característica bem requerida aos catalisadores heterogêneos.

5.3 Caracterização do Rejeito de Vermiculita Ativado (RVA)

5.3.1 Difração de Raios X

Na Figura 13 (a) e (b) estão representadas, respectivamente, as curvas de difração de raios X dos rejeitos de vermiculita antes (RV) e após ativação ácida (RVA), visando a utilização após ativação como material adsorvente para compor ineditamente etapas de purificação do biodiesel. Analisando a composição mineralógica em caráter qualitativo foi possível identificar os minerais magnésio-hornblenda, vermiculita, sepiolita e flogopita.

Figura 13. Difratoograma de raios X do rejeito de vermiculita: (a) RV e (b) RVA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

As curvas de difração de raios X dos rejeitos RV e RVA exibiram como pico principal o magnésio-hornblenda, evidenciado pelo aparecimento em $2\theta = 10,52^\circ$, conforme ficha cristalográfica PDF 00-020-0481 (ANEXO II). Segundo Silva et al. (2021) os minerais hornblendas são comumente encontrados nos rejeitos de vermiculita do estado da Paraíba. Também é possível observar para o rejeito RV a presença do pico secundário ($2\theta = 33,86^\circ$, conforme ficha cristalográfica 01-077-002) característico da vermiculita, além dos minerais

sepiolita ($2\theta = 7,35^\circ$ padrão cristalográfico 01-080-5019) e flogopita ($2\theta = 8,79^\circ$ padrão cristalográfico 00-042-1437), todas as fichas do padrão cristalográfico estão inseridas no ANEXO II.

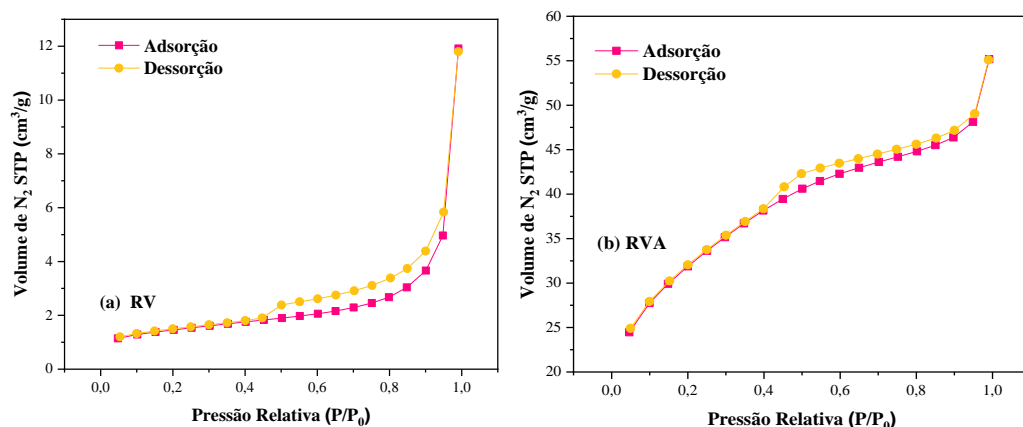
A presença desses picos secundários menos intensos indica perda significativa da cristalinidade provocada pelo ataque ácido. Segundo Marosz et al. (2020) durante o ataque ácido ocorre troca de cátions, como Al^{3+} e Mg^{2+} intercalados por íons hidrônio (H_3O^+) do ácido clorídrico, levando a destruição parcial ou total da estrutura cristalina da vermiculita, além de promover a eliminação de diversas impurezas minerais aumentando o número de sítios ácidos na superfície do material.

Os valores de cristalinidade e de tamanho de cristalito foram, respectivamente, de 61,2% e 67,62 nm para o rejeito RV e de 41,6% e 41,17 nm para o rejeito RVA. Esse comportamento é atribuído ao aumento da quantidade de metais lixiviados da estrutura inorgânica e esfoliação das lamelas, que pode ser acompanhada pela drástica diminuição da intensidade do pico (002) referente à fase vermiculita.

5.3.2 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET/BJH)

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os rejeitos de vermiculita antes (RV) e após ativação ácida (RVA) estão ilustradas na Figura 14 (a) e (b), respectivamente.

Figura 14. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 do rejeito de vermiculita: (a) RV e (b) RVA.



Fonte: Autoria própria, 2021.

De acordo com a classificação da IUPAC (IUPAC, 1976) o rejeito RV apresentou isoterma do tipo V, característica de materiais mesoporosos ou microporosos e o rejeito RVA apresentou isoterma do tipo IV, característica de adsorventes porosos com raio variando de 15 a 1000 Å. Observa-se ainda para ambos rejeitos a histerese do tipo H3, indicando ainda a presença de mesoporos em formato de fendas (GEEG e SING, 1982). Perfis de curvas

semelhantes foram encontrados por Feng et al. (2021) quando estudaram o efeito da temperatura de aquecimento na higroscopicidade da vermiculita expandida e por Wegrzyn et al. (2018) através do seu estudo com ativação ácida da vermiculita para aplicação em adsorção.

Na Tabela 18 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) e a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_c), referente aos rejeitos de vermiculita antes e após ativação ácida.

Tabela 18. Valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}), volume de poro (V_p), raio de poro (R_p) e tamanho de cristalito (T_c) dos rejeitos RV e RVA.

Rejeitos	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_{BET} (nm)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	R_p (Å)	T_c^* (nm)	D_{BET}/T_c^*
RV	4,948	383,61	0,018	19,093	67,62	5,67
RVA	109,166	17,38	0,040	17,104	41,17	0,42

* T_c = Tamanho de cristalito a partir da Ficha Padrão do DRX.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Por meio da análise desses dados é possível observar que a ativação ácida com HCl proporcionou uma lixiviação de cátions presentes na sua estrutura possibilitando à criação de poros, podendo ser observado pelo aumento considerável da área superficial (~22 vezes) desse rejeito e do seu volume de poros (~2,2 vezes) e a consequente redução do tamanho de partícula (~22 vezes) e do raio do poro (~1,1 vezes) quando comparado ao rejeito sem qualquer tratamento (RV), o que demonstra o quão bem sucedido foi o tratamento químico praticado neste presente trabalho.

Esses valores estão de acordo com o comportamento observado em relação aos valores dos tamanhos de cristalitos dos rejeitos RV e RVA reportados na análise de DRX, que em função da ativação ácida diminuiu de 67,62 nm para 41,17 nm, concluindo-se a convergência de comportamentos. Desta maneira, a diminuição do tamanho da partícula em função da ativação ácida, favoreceu um aumento bastante expressivo da área superficial específica, indo de apenas 4,948 $m^2 \cdot g^{-1}$ para 109,166 $m^2 \cdot g^{-1}$. Atribuindo-se tais valores à destruição dos mesoporos e a formação de microporos a partir do ataque ácido (WANG et al., 2016). Também vale salientar que a relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_c) se aproximou de 1, indicando que as partículas tendem a ser monocristalinas (nanométricas) (DANTAS, 2016). A característica nanométrica contribui vantajosamente para aplicações potenciais em etapas processuais da catálise heterogênea, tanto é que, de acordo

com Dantas, Leal e Costa (2021) os materiais em escala nanométrica são adequados para uma ampla variedade de campos tecnológicos emergentes, como microeletrônica, catalisadores, biomateriais, absorvedores, cerâmica, revestimentos e armazenamento de energia.

5.3.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A representatividade em termos percentuais dos elementos presentes nos rejeitos de vermiculita, antes e após ativação ácida, está descrita na Tabela 19.

Tabela 19. Percentuais dos elementos presentes nos rejeitos RV e RVA, determinados por fluorescência de raios X (EDX).

Elementos	RV (%)	RVA (%)
Si	29,37	39,39
Fe	23,65	22,25
Ca	20,83	25,25
Mg	7,82	2,93
K	6,81	3,24
Al	5,72	2,25
Ba	1,78	-
Ti	1,35	2,83
P	0,96	0,73
Mn	0,42	0,59
Ni	0,39	-
Cr	0,36	0,23
Sr	0,31	0,31
Rb	0,08	-
S	0,07	-
Zr	0,07	-

Fonte: Autoria própria, 2021.

Para ambos os rejeitos RV e RVA, foram identificados, em maiores concentrações, os elementos silício (Si), ferro (Fe) e cálcio (Ca), característicos dos rejeitos de vermiculita. Resultados semelhantes foram reportados por Rojas-Ramírez et al. (2019) quando estudaram o impacto do uso de resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas e obtiveram como elementos mais abundantes o Si, Fe e Ca.

Em relação a presença de cromo (Cr) e ferro (Fe) tem-se que estes são responsáveis pela coloração marrom da vermiculita. Quanto ao potássio (K), alumínio (Al) e magnésio (Mg), estes são os cátions trocáveis (K^+ , Al^{3+} e Mg^{2+}) em posições interlamelares, o que pode ser evidenciado para RVA pelo decréscimo observado nas respectivas quantidades de K^+ , Al^+

e Mg^{2+} , atribuído ao ataque ácido que resultou na lixiviação dos óxidos destes elementos, sendo substituídos pelo íon H_3O^+ .

5.4 Testes Catalíticos

Os resultados de conversão em ésteres e do rendimento em biodiesel com purificação úmida referentes à primeira etapa dos testes catalíticos de bancada, utilizando as amostras de CaO oriundo das cascas de ovos de galinha, calcinadas em diferentes temperaturas, como catalisador nas reações de transesterificação metílica do óleo de soja para obtenção do biodiesel, estão ilustrados na Figura 15. As reações foram obtidas a 180 °C com razão molar de 1:15 na presença de 2% de catalisador, tempo reacional de 1 hora e lavagem úmida (utilizando água destilada), com a finalidade de selecionar o catalisador que se apresentou mais ativo e desse modo utilizá-lo nas etapas consecutivas de purificação a seco usando rejeito de vermiculita ativado como adsorvente.

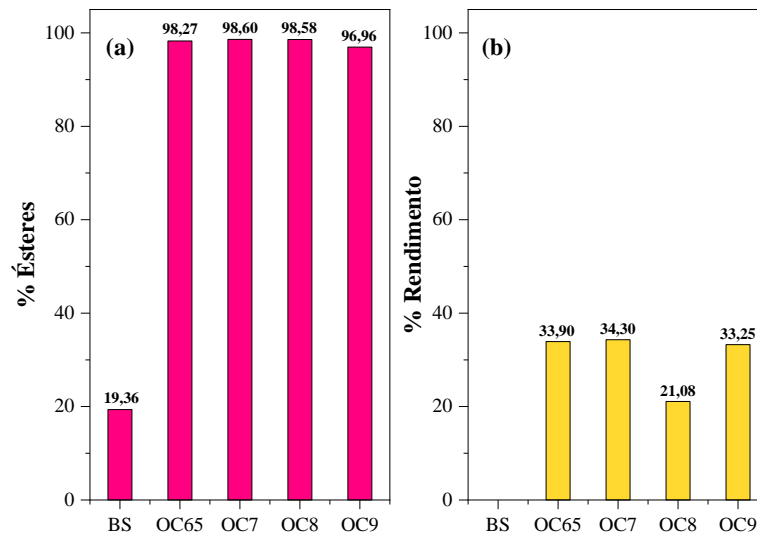
De maneira geral, a análise desses resultados confirma que todos os catalisadores de CaO calcinados em diferentes temperaturas (OC65, OC7, OC8 e OC9) apresentaram alta performance em relação a atividade catalítica para as reações de transesterificação metílica do óleo de soja, visto que propiciaram conversões significativas quando comparadas ao teste em branco (reação conduzida sem a presença do catalisador - BS), com resultados superiores às exigências da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), cujo teor mínimo de conversão do óleo em ésteres é de 96,5% para comercialização. Na transesterificação metílica as reações catalisadas foram aproximadamente 5,1 vezes superiores ao teste em branco (BS).

Tem-se que os catalisadores OC65, OC7, OC8 e OC9 apresentaram na transesterificação, conversões dos ácidos graxos em ésteres de $98,27 \pm 0,70\%$, $98,60 \pm 0,62\%$, $98,58 \pm 0,53\%$ e $96,96 \pm 0,22\%$, respectivamente (Figura 15 (a)). Levando em consideração tais valores de conversão em biodiesel, pode-se afirmar que não houve uma diferença considerável, apresentando aproximadamente apenas 1,6% de diferença entre a menor e a maior conversão.

A partir destes resultados pode-se afirmar que, nem sempre quanto maior a área de superfície de um sólido catalítico, maior será a sua atividade catalítica para promover uma transesterificação mais eficiente. Deve-se levar em consideração a presença de sítios básicos ativos na superfície do CaO decorrente do processo de calcinação. Portanto, embora apresentando áreas superficiais relativamente baixas, todos os catalisadores estudados, obtidos

dos resíduos de casca de ovos de galinha, apresentaram excelente potencial catalítico para promover altas conversões em biodiesel de soja.

Figura 15. Resultados dos testes catalíticos com o óleo de soja utilizando os catalisadores de CaO oriundos das cascas de ovos de galinha: (a) Conversão em éster metílico (biodiesel) e (b) Rendimento final (massa óleo/massa biodiesel) após lavagem úmida.



Fonte: Autoria própria, 2021.

Os resultados obtidos foram superiores a alguns relatados na literatura, a exemplo do estudo de Pandit e Fulekar (2019) os quais utilizaram o CaO obtido da calcinação de ovos de pata a 900 °C para catalisar as reações do óleo de soja em biodiesel à temperatura de 60 °C, com 10% de catalisador, razão molar (óleo:álcool) de 1:12, tempo reacional de 80 minutos e obtendo 94,6% de conversão em ésteres. Além dos estudos de Grazziotin et al. (2020) que utilizaram o óleo de soja com 3% de CaO obtido da casca do ovo de galinha por calcinação a 800 °C, em temperatura reacional de 65 °C, razão molar (óleo:álcool) 1:9, durante 4 horas e obtendo 94,8% de conversão em ésteres.

Mais recentemente ainda, pode-se destacar o estudo dos autores Ahmad et al. (2022) em que utilizaram o 0,83% de CaO sintetizado a partir das folhas de *boerhavia procumbens* para catalisar as reações do óleo de *monotheca buxifolia* à temperatura de 85 °C, razão molar (óleo:álcool) de 1:9 e tempo reacional de 3 horas, obtendo 95% de conversão em ésteres. Além do trabalho de Zhang et al. (2022) os quais utilizaram óleo das penas de frango, 1% de CaO obtido das cascas dos ovos de galinha calcinadas a 650 °C por 8 horas, razão molar 1:8, obtendo como resultado 95% de conversão em ésteres.

Desta forma, comparando os resultados citados, pode-se afirmar que, dentre outras possibilidades, as condições reacionais praticadas neste presente trabalho, muito

provavelmente propiciou condições de afinidade mais estreita entre a mistura reacional, o que culminou em resultados mais expressivos de conversão em biodiesel.

Contudo, como ilustrado na Figura 15 (b) os resultados de rendimento reacional entre a massa do óleo de soja e a massa do biodiesel obtido ao final da reação, são relativamente baixos, isto se deve ao que pode ser considerado como uma limitação do catalisador CaO, que é a grande formação de glicerol ocasionada por sua utilização. Segundo Cordeiro (2019), o processo de formação de glicerol em excesso é favorecido porque no início da reação de transesterificação quando são adicionados o CaO e o metanol, isto provoca uma reação entre o sólido catalítico e o álcool, o que por sua vez ocasionou a formação do composto metóxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$) capaz de exibir uma atividade catalítica maior que a do próprio CaO. Desse modo, o composto formado ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$) foi responsável por catalisar as reações de transesterificação do óleo de soja em biodiesel. O glicerol produzido a partir dessa reação reagiu com CaO formando um complexo CaO-glicerol que também exibiu uma alta atividade catalítica, fazendo a reação avançar em direção aos produtos e gerar mais glicerol. Este processo, denominado de ativação do CaO se repetiu ao longo da reação e acelerou ainda mais a transesterificação (KAWASHIMA et al., 2009).

Por conseguinte, após o procedimento reacional, se iniciou o processo de purificação úmida tradicional (lavagem com água destilada) do produto formado (ésteres + glicerol). Durante o procedimento de lavagem, a formação de glicerol foi aumentada devido a reação de hidratação do complexo CaO-glicerol com a água, dificultando a separação do biodiesel e com isto reduzindo o seu rendimento final.

Além do mais, a utilização da água de lavagem a uma temperatura de aproximadamente 30 °C pode levar à formação de sabões, e, conseqüentemente, irá reduzir o rendimento final da reação (massa óleo/massa biodiesel). A formação de produtos saponificados tende a ser favorecida à temperatura ambiente (~30 °C) podendo a mistura reacional apresentar aspecto gelatinoso e substância semissólida. Vale salientar que a presença de água também pode promover a desativação do catalisador (ATADASHI, AROUA e AZIZ, 2011). Desse modo, indica-se utilizar água de lavagem a uma temperatura de aproximadamente 70 °C. Porém, no caso do presente estudo, embora se utilizando água de lavagem na temperatura recomendada, não foi possível obter resultados mais expressivos em relação ao rendimento final do biodiesel após o seu processo tradicional de purificação.

Outra desvantagem do processo de purificação úmida é a necessidade de grande volume de água de lavagem, sendo necessário a utilização de 3 a 5 litros de água potável para cada 1 litro de biodiesel produzido a nível industrial, gerando grandes quantidades de

efluentes industriais que necessitam ser tratados antes de serem descartados (OLIVEIRA, 2020). No entanto, em níveis laboratoriais, esta quantidade é ainda mais agravada, pois é utilizada água destilada para a lavagem do biodiesel. Segundo Rondon, Ribeiro e Silva (2017) para cada 1 litro de água destilada são necessários 21 litros de água potável. Desse modo, o gasto para a lavagem de 1 litro de biodiesel é em média 84 litros de água potável.

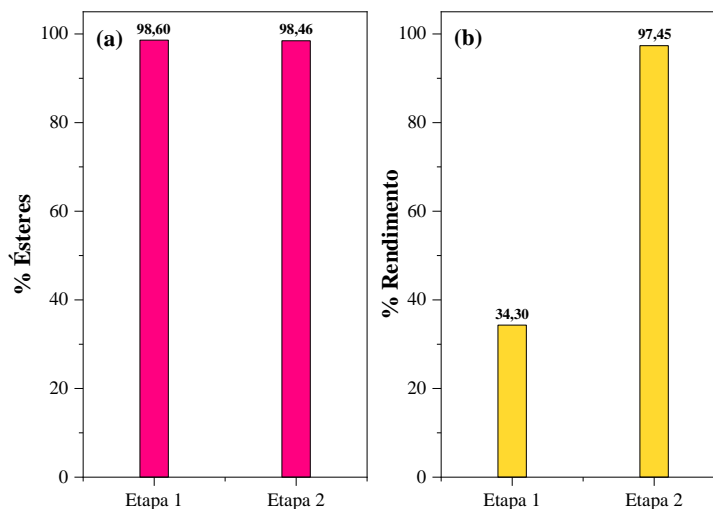
Então, vale destacar que, para a realização dos testes catalíticos com lavagem úmida do presente trabalho foram gastos em média 150 mL de água destilada para cada 15 mL do biodiesel produzido. Assim, levando este fato em consideração, houve o intuito de aumentar o rendimento reacional entre a massa do óleo de soja e a massa do biodiesel obtido ao final da reação, visando valorizar ainda mais os excelentes resultados de conversão obtidos até aqui. Desta forma, foi procedida a segunda etapa metodológica, a qual consistiu no desafio inédito de utilizar rejeito de vermiculita ativado (RVA) para substituir a água no processo de purificação do biodiesel. Para tanto, adotou-se apenas o catalisador OC7 por ser aquele que apresentou o melhor resultado de conversão do óleo em ésteres na etapa anterior. A finalidade do procedimento aplicado foi investigar a capacidade adsorvente do RVA na purificação do biodiesel, e, principalmente, evitar o contato do CaO com a água e assim reduzir a formação de glicerol, tornando a produção desse biocombustível mais limpa e mais sustentável, além de baratear custos.

O procedimento de lavagem do biodiesel usando material adsorvente vem sendo difundido na literatura especializada (ATADSHI, 2015; CHOZHAVENDHAN et al., 2020) e é conhecido como purificação via seca.

Na segunda etapa, as reações foram executadas nas mesmas condições da primeira etapa, a saber, temperatura de 180 °C, razão molar de 1:15 na presença de 2% de catalisador e tempo de 1 hora. Porém, empregou-se 2% do adsorvente (RVA) com relação à massa da amostra de biodiesel pesada para ser utilizado no processo de lavagem a seco.

Nos gráficos ilustrados por meio da Figura 16 (a) e (b) foi realizado um comparativo confrontando os valores obtidos para a conversão em ésteres e para o rendimento final do biodiesel, utilizando o processo de purificação via úmida e o processo de purificação via seca, ambos nas mesmas condições reacionais e catalisadas pela amostra OC7. O resultado da conversão média em ésteres nesta segunda etapa foi de $98,46 \pm 0,42\%$ e o rendimento final foi de $97,45 \pm 0,30\%$, o que sinaliza uma nova destinação ambientalmente benéfica e promissora a partir da reciclagem do rejeito estudado na produção de biodiesel comercial.

Figura 16. Comparativo entre as etapas 1 e 2: (a) Valor da porcentagem em ésteres (%Ésteres) e (b) Valor do rendimento final (Massa óleo/massa biodiesel).



Fonte: Autoria própria, 2021.

Com base nos resultados ilustrados graficamente na Figura 16 (a), observa-se excelentes conversões em ésteres (biodiesel) para ambas as etapas executadas, de forma que os produtos foram mantidos superiores ao limite regido pela ANP (96,5% em ésteres) e por outros órgãos regulamentadores internacionais da qualidade do biodiesel, como a ASTM e EN. No entanto, mediante a Figura 16 (b) percebe-se um aumento significativo do rendimento final em função da segunda etapa desenvolvida, o qual chegou à marca de 2,84 vezes superior ao rendimento final obtido quando confrontado com os valores da primeira etapa, cuja lavagem utilizada foi a tradicional úmida, comprovando que o método de lavagem a seco utilizando o rejeito de vermiculita ativado como adsorvente (RVA) para remover o glicerol foi bastante eficiente.

De posse dos excelentes resultados alcançados na segunda etapa e diante da constatação de que o uso do adsorvente na purificação do biodiesel exibiu uma elevada eficiência, novos testes catalíticos modificando alguns parâmetros reacionais foram realizados para investigar como a conversão em ésteres e o rendimento final da reação se comportam em função da alteração nas medidas de algumas das variáveis independentes, como a razão molar e a temperatura.

Assim, numa terceira etapa, procurou-se reduzir a razão molar (óleo:álcool) 1:15 para 1:12 e a temperatura da reação de 180 °C para 140 °C, mantendo os demais parâmetros (2% de catalisador OC7, 1 hora de reação e 2% do adsorvente). Então, foram obtidos como resultados $94,40 \pm 0,50\%$ de conversão em ésteres e $95,10 \pm 0,54\%$ de rendimento final. Percebe-se que, apesar das ainda significativas conversões em ésteres, os valores obtidos não

permaneceram dentro dos limites esperados pela ANP. Desse modo, se fez necessário alterar novamente os parâmetros reacionais com intuito de manter a conversão em ésteres dentro do padrão exigido pelos órgãos regulamentadores.

Então, quando da execução de uma quarta etapa, foi reduzida ainda mais a razão molar (óleo:álcool) 1:12 para 1:9. Entretanto, mantiveram-se os demais parâmetros reacionais utilizados na segunda etapa (temperatura reacional de 180 °C, 2% de catalisador OC7, 1 hora de reação e 2% do adsorvente). Deste modo, os resultados obtidos foram satisfatórios, sendo que a conversão foi de $96,94 \pm 0,20\%$ em ésteres e o rendimento final foi de $89,30 \pm 0,46\%$.

Com a finalidade de uma melhor visualização concernente aos resultados da conversão do óleo de soja em biodiesel utilizando o catalisador OC7 e do rendimento final (m/m), foram compilados na Tabela 20 os resultados dos testes catalíticos para todas as etapas (4 etapas) desenvolvidas neste trabalho.

Tabela 20. Resultados obtidos dos testes catalíticos durante a execução das 4 etapas metodológicas praticadas.

Purificação	Etapas	Temperatura (°C)	Razão molar (óleo:álcool)	%Ésteres	Rendimento final
Via úmida	1°	180	1:15	98,60	34,30
Via seca	2°	180	1:15	98,46	97,35
Via seca	3°	140	1:12	94,40	95,10
Via seca	4°	180	1:9	96,94	89,30

Fonte: Autoria própria, 2021.

Percebe-se, mediante os resultados alcançados, que as variáveis independentes temperatura e razão molar óleo:álcool, influenciam diretamente na conversão em biodiesel. Conforme Canakci (2007) o aumento da variável temperatura diminui a energia de ativação, aumenta a velocidade da reação e conseqüentemente a sua conversão. Para Dantas (2016) é imprescindível o controle da razão molar, pois esta pode interferir na separação do glicerol devido ao aumento da solubilidade, caso o glicerol permaneça em solução o equilíbrio é deslocado no sentido dos reagentes, diminuindo a conversão em biodiesel.

5.4.1 Análises Físico-químicas do Biodiesel

O padrão de qualidade do biodiesel no Brasil é estabelecido através da legislação vigente dada pela Resolução ANP n° 45 (ANP, 2014) e sua atualização mais recente dada pela Resolução ANP n° 859 (ANP, 2021), nos EUA pela ASTM (D6751) e na União Europeia pela norma EN 14214, todos os valores estão listados no ANEXO I. Essas especificações devem ser atendidas como critérios para aplicação do biodiesel a nível industrial.

O índice de acidez (IA), índice de iodo (II) e a densidade (D) foram as caracterizações físico-químicas realizadas nos biodieseis do presente estudo, os quais foram obtidos via catálise heterogênea usando o CaO alternativo oriundo das cascas de ovos de galinha, como ainda dos biodieseis purificados de forma inédita por meio de um adsorvente a base do rejeito de vermiculita. Essas propriedades influenciam diretamente na eficiência da reação de transesterificação e conseqüentemente no desempenho do biodiesel enquanto combustível. Na Tabela 21 estão ilustrados os valores obtidos para as caracterizações físico-químicas do óleo de soja e dos biodieseis formados, além das especificações da ANP exigidas para esses parâmetros.

Tabela 21. Resultados físico-químicos para o óleo de soja e para os biodieseis obtidos.

Purificação	Etapas	Catalisadores	IA (mg KOH/g)	II (g I2/100g)	D (Kg.m ⁻³)
Úmida	1 ^a	Branco	0,05	129	-
Úmida	1 ^a	OC65	0,68	45,68	865
Úmida	1 ^a	OC7	0,50	45,60	867
Úmida	1 ^a	OC8	0,53	40,60	872
Úmida	1 ^a	OC9	0,68	48,20	877
Seca	2 ^a	(*) OC7	0,46	78,33	870
Seca	3 ^a	(**) OC7	0,46	76,26	865
Seca	4 ^a	(***) OC7	0,1	80,12	877
	Limite	ANP	≤0,5	120	850 – 900

(*) Referente ao teste catalítico das condições reacionais que variaram na segunda etapa (temperatura reacional 180 °C e razão molar 1:15).

(**) Referente ao teste catalítico das condições reacionais que variaram na terceira etapa (temperatura reacional 140 °C e razão molar 1:12).

(***) Referente ao teste catalítico das condições reacionais que variaram na quarta etapa (temperatura reacional 180 °C e razão molar 1:9).

Fonte: Autoria própria, 2021.

O limite do índice de acidez estabelecido pela ANP não pode ultrapassar 0,5 mg/KOH, pois valores acima podem provocar a degradação oxidativa do biodiesel. Com base nos dados do IA obtidos, pode-se afirmar que as amostras OC65, OC8 e OC9 resultaram em valores superiores ao permitido pela legislação brasileira, apresentando 0,68 mg KOH/g, 0,53 mg KOH/g e 0,68 mg KOH/g, respectivamente. Contudo, todos os testes catalíticos em que foram utilizados a amostras OC7 como catalisador na reação de transesterificação do óleo de soja, permaneceram dentro do limite permitido pela ANP.

O índice de iodo é responsável por prever o grau de insaturação dos ésteres de ácidos graxos e por avaliar a tendência à oxidação desses ésteres. O grau de insaturação pode variar de acordo com a matéria-prima graxa empregada. Quanto maior o número de insaturações presentes na cadeia carbônica dos ésteres de ácidos graxos, maior será o índice de iodo e por consequência, maior será o risco a polimerização dos glicerídeos, induzindo assim, à formação de depósitos de carbono, comprometendo o uso do biodiesel para fins carburantes. Por outro lado, um baixo grau de insaturação induz a um baixo índice de iodo, porém, pode comprometer a qualidade do biodiesel a baixas temperaturas (FARIAS, 2011). Portanto, é necessário que exista um equilíbrio no número de insaturações para uma melhor qualidade do biodiesel. A ANP não estabelece um número fixo para determinação do índice de iodo, devendo ser apenas anotado a faixa ou valor encontrado. Nos estudos de Knothe et al. (2006) valores de índice de iodo acima de 130 g I₂/100g aumentam o risco à deterioração por polimerização dos glicerídeos, podendo afetar a qualidade do biodiesel. Com base nos dados obtidos na Tabela 18, tem-se que os resultados de todas as amostras estão abaixo do valor que apresenta riscos de deterioração, sendo que o maior valor para o II obtido foi igual a 80,12 g I₂/100g.

A densidade do biodiesel (aproximadamente 880 Kg.m⁻³) é um pouco superior a do diesel convencional (aproximadamente 853 Kg.m⁻³). Essa propriedade fluidodinâmica exerce efeito direto sobre o desempenho de motores a injeção por compressão (motores diesel). Como a bomba injetora alimenta o motor com volumes constantes para cada condição de operação, a variação da densidade promove alteração da massa de combustível injetada. Com isso, valores de densidades acima das faixas de regulação podem levar à mistura de ar/combustível, o que aumenta a emissão de poluentes como hidrocarbonetos, monóxido de carbono e material particulado (FARIAS, 2011). Valores baixos para a densidade podem favorecer a formação de mistura pobre de ar/combustível, levando à perda de potência do motor e ao aumento de consumo de combustível (FOLQUENIN, 2008). Desse modo, analisando os valores de densidade obtidos, tem-se que todos os biodieséis produzidos pela transesterificação do óleo de soja catalisada pelo CaO, apresentaram valores dentro do limite (850 a 900 Kg.m⁻³) estabelecido pela ANP para a comercialização do biodiesel brasileiro.

Assim, o conjunto de resultados obtidos neste trabalho, podem contribuir de forma expressiva ao avanço das pesquisas na área de energias alternativas e renováveis, pois os procedimentos executados envolvem biocombustíveis, processos de reciclagem de resíduos e rejeitos de difícil destinação, oferecendo assim uma parcela contributiva a alguns acordos firmados a nível mundial em relação a descarbonização e a sustentabilidade, além de atender

importantes requisitos da química verde. Com isto, espera-se estimular os formuladores de políticas públicas da área e incentivar as demandas para o desenvolvimento e utilização de novas fontes de matérias-primas da biomassa.

6. CONCLUSÕES

- A casca de ovo de galinha demonstrou ser uma fonte alternativa de CaCO_3 e bastante promissora para a síntese do CaO nas diferentes temperaturas de calcinação utilizadas (650, 700, 800 e 900 °C);
- As pequenas mudanças observadas na estrutura e na morfologia não contribuíram, neste caso, para alterações significativas nas conversões catalíticas, visto que todos os catalisadores obtidos a diferentes temperaturas de calcinação foram potencialmente ativos;
- A atividade catalítica dos catalisadores verificada mediante a reação de transesterificação metílica do óleo de soja dos catalisadores OC65, OC7, OC8 e OC9 alcançou conversões em ésteres de 98,27, 98,60, 98,58 e 96,96%, respectivamente, mostrando-se promissores na produção de biodiesel;
- O catalisador OC7 apresentou a melhor conversão em ésteres (98,60%) e em rendimento final (96,35%). Além de ter sido obtido de forma a promover redução de gasto energético, minorando com isso o custo final do processo;
- O processo de purificação do biodiesel utilizando ineditamente o rejeito de vermiculita ativado (RVA) como adsorvente na lavagem a seco, apresentou a vantagem da redução drástica de geração de efluentes aquosos, tornando o processo ecologicamente correto e mais sustentável, e, com isto, oportunizar a vantagem de redução do tempo total de produção industrial deste biocombustível, uma vez que reduz a etapa do dispendioso processo da lavagem úmida tradicional;
- A lavagem a seco utilizando o RVA, se mostrou uma técnica com alto potencial de utilização, visto que conseguiu elevar o percentual de rendimento de biodiesel em 284% quando comparada com a lavagem úmida;
- As análises físico-químicas dos biodieseis obtidos do método de purificação por via seca atenderam às especificações de qualidade regulamentadas pela ANP;
- O uso do CaO proveniente das cascas de ovos de galinha como catalisador na síntese de biodiesel e do rejeito de vermiculita ativado como adsorvente é uma maneira de agregar valor à resíduos pouco valorizados, que geralmente são descartados de forma incorreta no meio ambiente, mitigando danos.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a reutilização do catalisador CaO;
- Estudar outras fontes alternativas do CaO como o osso animal ou conchas de moluscos bivalves;
- Estudar a adição de cargas no CaO alternativo para aumentar a sua fração volumétrica;
- Estudar os sítios químicos presentes no CaO;
- Estudar a reutilização do adsorvente de rejeito ativado de vermiculita utilizado na purificação via seca;
- Estudar o rejeito de vermiculita, sem tratamento químico, na purificação via seca;
- Realizar um planejamento experimental alterando as variáveis independentes na finalidade de otimizar as melhores condições para conversões em biodiesel;
- Realizar estudos de calcinação e estabilidade contra umidade do CaO;
- Realizar outras análises que a ANP regulamenta para utilização comercial do biodiesel;
- Realizar os procedimentos metodológicos utilizando outras matérias-primas oleosas ou graxas.

REFERÊNCIAS

- ADEPOJU, T. F.; IBEH, M. A.; BABATUNDE, E. O.; ASQUO, A. J. 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 simplex lattice and central composite design optimization. *Fuel*, v. 275, p. 117997, 2020.
- AHMAD, M.; ELNAGGAR, A. Y.; TEONG, L. K.; SULTANA, S.; ZAFAR, M.; MUNIR, M.; ABIDIN, S. Z. U. Sustainable and eco-friendly synthesis of biodiesel from novel and non-edible seed oil of *Monotheca buxifolia* using green nano-catalyst of calcium oxide. *Energy Conversion and Management*: X, v. 13, p. 100142, 2022.
- AHMAD, S.; CHAUDHARY, S.; PATHAK, V. V.; KOTHARI, R.; TYAGI, V. V. Optimization of direct transesterification of *Chlorella pyrenoidosa* catalyzed by waste egg shell based heterogenous nano-CaO catalyst. *Renewable Energy*, 2020.
- AL-SAKKARI, E. G.; EL-SHELTAWY, S. T., ATTIA, N. K.; MOSTAFA, S. R. Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 206, p. 146-157, 2017.
- ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino e Processamento de Gás Natural – SRP. Boletim Mensal de Biodiesel, dezembro de 2021.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 859/2021. Disponível em: < <https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-859-2021-dispoe-sobre-os-requisitos-para-obtencao-do-credenciamento-de-empresa-de-inspecao-da-qualidade-para-o-exercicio-das-atividades-de-controle-daqualidade-na-importacao-e-da-outras-providencias?origin=instituicao> >. Acesso em 3 de janeiro de 2022.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 30/2016. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em 3 de novembro de 2021.
- ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 45/2014. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br> >. Acesso em 3 de novembro de 2021.
- ASHOK, B.; THUNDIL, K. R.; NANTHAGOPAL, K.; KRISHNAN, R. Lemon peel oil – A novel renewable alternative energy source for diesel engine. *Energy Conversion and Management*, Elsevier BV, v. 139, p.110-121, 2017.
- ASHOK, A.; RATNAJI, T.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J., PRAGASH, R. G. Magnetically recoverable Mg substituted zinc ferrite nanocatalyst for biodiesel production: Process optimization, kinetic and thermodynamic analysis. *Renewable Energy*, v. 163, p. 480-494, 2021.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, Kuala Lumpur, v. 36, p. 437-443, 2011.
- ATADASHI, I. M. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies. *Alexandria Engineering Journal*, v. 54, n. 4, p. 1265-1272, 2015.

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B.; MILADINOVIĆ, M. R.; STAMENKOVIĆ, O.S.; VELJKOVIĆ, V. B. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 72, p. 746-760, 2017.

BARROS, F. J. S.; MORENO-TOST, R.; CECILIA, J. A.; LEDESMA-MUÑOZ, A. L.; OLIVEIRA, L. C. C.; LUNA, F. M. T.; VIEIRA, R. S. Glycerol oligomers production by etherification using calcined eggshell as catalyst. *Molecular Catalysis*, v. 433, p. 282-290, 2017.

BASALEH, A. A.; AL-MALACK, M. H.; SALEH, T. A. Methylene Blue removal using polyamide-vermiculite nanocomposites: Kinetics, equilibrium and thermodynamic study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 3, p. 103107, 2019.

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

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, v. 98, p. 183-190, 2007.

CARVALHO, E. A.; ALMEIDA, S. L. M. Caulim e Carbonato de Cálcio: Competição na Indústria de papel. 41. Ed. Rio de Janeiro: Série Estudos e Documentos, 1997.

CASTRO, S. L. Produção de biodiesel de óleo de algodão utilizando catalisador heterogêneo sintetizado a partir da casca de ovo. 77f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Alegre, Brasil, 2017.

CATARINO, M.; FERREIRA, E.; DIAS, A. P. S.; Gomes, J. Dry washing biodiesel purification using fumed silica sorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 386, p. 123930, 2020.

CHINGAKHAM, C. H.; DAVID, ASHA; SAJITH, V. Fe_3O_4 nanoparticles impregnated eggshell as a novel catalyst for enhanced biodiesel production. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 27, n. 11, p. 2835-2843, 2019.

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

CHOLAPANDIAN, K.; GURUNATHAN, B.; RAJENDRAN, N. Investigation of CaO nanocatalyst synthesized from *Acalypha indica* leaves and its application in biodiesel production using waste cooking oil. *Fuel*, v. 312, p. 122958, 2022.

CHOZHAVENDHAN, S.; SINGH, M. V. P.; FRANSILA, B.; KUMAR, R. P.; DEVI, G. K. A review on influencing parameters of biodiesel production and purification processes. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, v. 1, p. 1-6, 2020.

CORDEIRO, D. O. Avaliação de catalisadores heterogêneos obtidos a partir das cascas do ovo, para síntese de biodiesel. 133f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

DANTAS, J. 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. 180f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba, Brasil, 2016.

DANTAS, J. Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com Cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel. 127f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

DANTAS, J.; LEAL, E.; COSTA, A. C. F. M. A reação de combustão: uma abordagem técnica das principais generalidades. Poisson, Cap. 1, p. 8-37, 2021. *In*: Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão. Organização por ANA CRISTINA FIGUEIREDO DE MELO COSTA e JOELDA DANTAS - Belo Horizonte/MG: Editora Poisson, 2021. ISBN: 978-65-5866-149-8, DOI: 10.36229/978-65-5866-149-8.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; PONTES, J. R. M.; FREITAS, N. L.; FERNANDES, P. C. R.; COSTA, A. C. F. M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

DANTAS, J.; LEAL, E.; CORNEJO, D. R.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. 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.

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

DOOSTMOHAMMADI, A.; MONSHI, A.; SALEHI, R.; FATHI, M. H.; GOLNIYA, Z.; DANIELS, A. U. Bioactive glass nanoparticles with negative zeta potential. *Ceramics International*, v. 37, n. 7, p. 2311-2316, 2011.

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

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Soja. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/soja>>. Acesso em: 3 de novembro de 2021.

ENZWEILER, H.; COUTINHO, E. B.; SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v.17, p. 3284-3292, 2013.

EZZAH-MAHMUDAH, S.; LOKMAN, I. M.; SAIMAN, M. I.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Synthesis and characterization of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ derived from Anadara Granosa for methyl ester production. *Energy Conversion and Management*, v. 126, p. 124-131, 2016.

FACCINI, C. S. Uso de adsorventes na purificação de biodiesel de óleo de soja. 81f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FACCIO, M. T.; KAIC, F.; PEREIRA, D.; FEDERAL, U.,; GRANDE, C.; FEDERAL, U.; GRANDE, R.; MEC, E.; TRIBOL, E.; OS, R. Síntese e caracterização de citrato de níquel pelo método polimerizante. v. 4, n. 1, p. 24-39, 2015.

FARIAS, A. F. F. Avaliação da estabilidade do biodiesel de soja obtido da mistura de óleos e gorduras em diferentes formulações. 109f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2011.

FAZAL, M. A.; RUBAIEE, S.; AL-ZAHRANI, A.; GHAZALI, S. Biodiesel degradation mechanism upon exposure of metal surfaces: A study on biodiesel sustainability. Fuel, v. 310, p. 122341, 2022.

FAYYAZI, E.; GHOBADIAN, B.; ARDEBILI, S. M. S.; NAJAFI, G.; MOUSAVI, S. M.; SAMANI, B. H.; Yue, J. Biodiesel fuel purification in a continuous centrifugal contactor separator: An environmental-friendly approach. Sustainable Energy Technologies and Assessments, v. 47, p. 101511, 2021.

FENG, J.; LIU, M.; MO, W.; SU, X. Heating temperature effect on the hygroscopicity of expanded vermiculite. Ceramics International, v. 47, p. 25373-25380, 2021.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de Soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FOLQUENIN, E. K. F. Validação das análises físico-químicas exigidas pela ANP para misturas diesel-biodiesel. 2008. Dissertação (Mestrado em Química analítica) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

FOROUTAN, R.; MOHAMMADI, R.; ESMAEILI, H.; BEKTASHI, F. M.; TAMJIDI, S. Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide@magnesium oxide nanocatalyst. Waste Management, v. 105, p. 373-383, 2020.

GE, S.; BRINDHADEVI, K.; XIA, C.; ELESAWY, B. H.; ELFASAKHANY, A.; UNPAPROM, Y.; VAN DOAN, H. Egg shell catalyst and chicken waste biodiesel blends for improved performance, combustion and emission characteristics. Fuel, v. 306, p. 121633, 2021.

GEEG, S.J.; SING, K. S. W. Adsorption, surface and porosity, 2a Ed., Academic press, Londres, 1982.

GOLLAKOTA, A. R. K.; VOLLI, V.; SHU, C. M. Transesterification of waste cooking oil using pyrolysis residue supported eggshell catalyst. Science of the Total Environment, v. 661, p. 316-325, 2019.

GOLI, J.; SAHU, O. Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. Renewable Energy, v. 128, p. 142-154, 2018.

GOMES, J. F.; PUNA, J. F.; BORDADO, J. C.; CORREIA, M. J. N. Development of heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides. Reaction Kinetics and Catalysis Letters, v. 95, n. 2, p. 273-279, 2008.

GRAZIOTTIN, P. L.; ROSSET, M.; SANTOS, L. D.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Transesterification of different vegetable oils using eggshells from various sources as catalyst. *Vibrational Spectroscopy*, p. 103087, 2020.

GOUVÊA, D.; BERNARD, S.; ALATRISTA, G. A. V.; TOFOLLI, S. M. Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades de ossos bovinos para a fabricação de porcelana de ossos. *Cerâmica*, v. 53, p. 423-428, 2017.

GUIMARÃES, R.; COSTA, A. E.; GOUVÊA, C. A.; PROENÇA, M. B.; OLIVEIRA GUGELMIN, G. Correção do teor de glicerol livre do biodiesel por sorção em material alternativo. *Revista de Extensão e Iniciação Científica da UNISOCIESC*, v. 1, n. 1, p. 102-107, 2014.

GUPTA, J.; AGARWAL, M.; DALAI, A. K. An overview on the recent advancements of sustainable heterogeneous catalysts and prominent continuous reactor for biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 88, p. 58-77, 2020.

HADDAD, B.; MITTAL, A.; MITTAL, J.; PAOLONE, A.; VILLEMIN, D.; DEBDAB, M.; BELARBI, E. H. Synthesis and characterization of Egg shell (ES) and Egg shell with membrane (ESM) modified by ionic liquids. *Chemical Data Collections*, v. 33, p. 100717, 2021.

HASHEM, F. S.; AMIN, M. S.; EL-GAMAL, S. M. A. Chemical activation of vermiculite to produce highly efficient material for Pb^{2+} and Cd^{2+} removal. *Applied Clay Science*, v. 115, p. 189-200, 2015.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção de Ovosde galinha-POG. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 03 de Novembro de 2020.

IKRAM, M.; REHMAN, A. U.; ALI, S.; ALI, S.; UI, S.; BAKHTIAR, H. The adsorptive potential of chicken egg shells for the removal of oxalic acid from wastewater. *Journal of Biomedical Engineering and Informatics*, v. 2, n. 2, 2016.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análises de alimentos. 4ª ed. (1ª Edição digital), 2008.

IUPAC- International Union of Pure and Applied Chemistry, Handbook, v. 2, n° 2, 1976.

KAVITHA, V.; GEETHA, V.; JACQUELINE, P. J. Production of biodiesel from dairy waste scum using eggshell waste. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 125, p. 279-287, 2019.

KAWACHI, E. Y.; BERTRAN, C. A.; REIS, R. R.; ALVES, O. L. Biocerâmicas: Tendências e perspectivas de uma área interdisciplinar. *Química Nova*, n. 23, p. 518-522, 2000.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource technology*, v. 99, n. 9, p. 3439-3443, 2008.

KIRUBAKARAN, M.; ARUL, M. V. V. 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*, v. 6, n. 4, p. 4490-4503, 2018.

KLUNG, H.; ALEXANDER, L. X-ray diffraction procedures, New York: Wiley, 1962.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual do Biodiesel. Traduzido do original "The Biodiesel Handbook" por Luiz Pereira Ramos, São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KUMAR, P.; SHARMA, M.; ABUBAKAR, A. A.; HAYAT, M. N. B.; AHMED, M. A.; KAKA, U.; SAZILI, A. Q. Soybean: Sustainability Issues. Reference Module in Food Science, 2023.

LACA, A.; LACA, A.; DIAZ, M. Eggshell waste as catalyst: A review. Journal of Environmental Management, v. 197, p. 351-359, 2017.

LATRILLE, C.; BILDSTEIN, O. Cs selectivity and adsorption reversibility on Ca-illite and Ca-vermiculite. Chemosphere, p. 132582, 2021.

LEE, H. V.; JUAN, J. C.; ABDULLAH, N. F. B.; MF, R. N.; TAUFIQ-YAP, Y. Heterogeneous base catalysts for edible palm and non-edible Jatropha-based biodiesel production. Chemistry Central Journal, v. 8, n. 1, p. 1-9, 2014.

LEAL, E.; FREITAS, N. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M.; LUCENA, H. L.; GAMA, L. NiAl₂O₄ catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. Materials Research Bulletin, v. 46, p. 1409-1413, 2011.

LEITE, F. H. G.; ALMEIDA, T. F.; FARIA, R. T.; HOLANDA, J. N. F. Synthesis and characterization of calcium silicate insulating material using avian eggshell waste. Ceramics International, v. 43, n. 5, p. 4674-4679, 2017.

LIPPMANN, Friedrich. Sedimentary carbonate minerals. Springer Science & Business Media, v. 6, 2012.

LIU, C.; NI, C.; YAO, J.; CHANG, Z.; WANG, Z.; ZENG, G.; XIAO, M. Hydroxypropyl amine surfactant: A novel flotation collector for efficient separation of scheelite from calcite. Minerals Engineering, v. 167, p. 106898, 2021.

LIU, H.; SHUANG GUO, H.; JING WANG, X.; ZHONG JIANG, J.; LIN, H.; HAN, S.; PENG PEI, S. Mixed and ground KBr-impregnated calcined snail shell and kaolin as solid base catalysts for biodiesel production. Renewable Energy, v. 93, p. 648-657, 2016.

LIU, S.; WU, P.; YU, L.; LI, L.; GONG, B.; ZHU, N.; YANG, C. Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. Applied clay science, v. 137, p. 160-167, 2017.

MAIA, F. A. D. Caracterização e aplicação de vermicultura natural e quimicamente modificada na adsorção de azul de metileno. 80f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

MANEERUNG, T.; KAWI, S.; DAI, Y.; WANG, C. H. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. Energy Conversion and Management, v. 123, p. 487-497, 2016.

MANSIR, N.; TEO, S.H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y.H. Efficient waste Gallus domesticus shell derived calcium-based catalyst for biodiesel production. *Fuel*, v. 211, p. 67-75, 2018.

MANUALE, D. L.; GRECO, E.; CLEMENTZ, A.; TORRES, G. C.; VERA, C. R.; Yori, J. C. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, v. 256, p. 372-379, 2014.

MAPOSSA, A. B.; DANTAS, J.; COSTA, A. C. F. M. Transesterification reaction for biodiesel production from soybean oil using NiZnFeO nanomagnetic catalyst: Kinetic study. *International Journal of Energy Research*, v. 1, p. 01-11, 2020.

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

MAROSZ, M.; KOWALCZYK, A.; CHMIELARZ, L. Modified vermiculites as effective catalysts for dehydration of methanol and ethanol. *Catalysis Today*, v. 355, p. 466-475, 2020.

MARWAHA, A.; ROSHA, P.; MOHAPATRA, S. K.; MAHLA, S. K.; DHIR, A. Biodiesel production from Terminalia bellerica using eggshell-based green catalyst: An optimization study with response surface methodology. *Energy Reports*, v. 5, p. 1580-1588, 2019.

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

MYSORE, D.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Research*, v. 39, n. 12, p. 2643-2653, 2005.

NABGAN, W.; NABGAN, B.; IKRAM, M.; JADHAV, A. H.; ALI, M. W.; UL-HAMID, A.; KHUSNUN, N. F. Synthesis and catalytic properties of calcium oxide obtained from organic ash over a titanium nanocatalyst for biodiesel production from dairy scum. *Chemosphere*, v. 290, p. 133296, 2022.

NAGABHUSHANA, K. R.; LOKESHA, H. S.; REDDY, S. S.; PRAKASH, D.; VEERABHADRASWAMY, M.; BHAGYALAKSHMI, H.; JAYARAMAIAH, R. J. Thermoluminescence properties of CaO powder obtained from chicken eggshells. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 138, p. 54-59, 2017.

NAVEEN, S.; GOPINATH, K. P.; MALOLAN, R.; RAMESH, S. J.; AAKRITI, K.; ARUN, J. Novel Solar Parabolic Trough Collector cum Reactor for the Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil using Calcium Oxide catalyst derived from seashells waste. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, v. 157, p. 108145, 2020.

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

NUNES, A. L. B. Interesterificação de óleo de soja para a produção de ésteres metílicos de ácidos graxos catalisada por óxido de cálcio. 62f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2018.

OLIVEIRA JR, J. M. D.; ANDRÉO FILHO, N.; CHAUD, M. V.; GONÇALVES, M. M.; ARANHA, N.; LIMA JR, J. R. D. Project and construction of an air pycnometer to characterization of pharmaceutical raw materials. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p. 1384-1388, 2010.

OLIVEIRA, L.; ADRIANA, C. F.; C. C. L.; ARAUJO, N. J.; ALBUQUERQUE, C. E. P. Obtenção das condições operacionais ideais para o processo de purificação, via úmida, do biodiesel de pinha (*Annona squamosa* L.). *Brazilian Journal of Development*, v. 6, n. 7, p. 5556-51562, 2020.

ONEN, U.; ERCENK, E.; YILMAZ, S. An investigation about crystallization properties of vermiculite based machinable glass-ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, p. 125369, 2021.

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

PETERSON, G. R.; SCARRAH, W. P. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 61, n. 10, p. 1593-1597, 1984.

PETERSEN, R. R.; CHRISTENSEN, J. F.; JORGENSEN, N. T.; GUSTAFSON, S.; LINDBJERG, L. A.; YUE, Y. Preparation and thermal properties of commercial vermiculite bonded with potassium silicate. *Thermochimica Acta*, v. 699, p. 178926, 2021.

PINHO, D. M. M.; SUAREZ, P. A. Z. Do óleo de amendoim ao biodiesel - Histórico e política brasileira para o uso energético de óleos e gorduras. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 39-51, 2017.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. *Revista Elsevier*, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

PUTRA, M. D.; IRAWAN, C.; UDIANTORO, R. Y.; NATA, I. F. 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*, v. 195, p. 1249-1258, 2018.

RAHMAN, W. U.; YAHYA, S. M.; KHAN, Z. A.; KHAN, N. A.; HALDER, G.; DHAWANE, S. H. Valorization of waste chicken egg shells towards synthesis of heterogeneous catalyst for biodiesel production: Optimization and statistical analysis. *Environmental Technology & Innovation*, v. 22, p. 101460, 2021.

REED, J. S. Principles of ceramics processing. New York, EUA: John Wiley & Sons, 1996.

RESENDE, I. T. F.; 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.; FIGUEIREDO, R. T. Use of a

solar low-cost open-source controlled plant for WCOEE synthesis based on eggshell catalyst. *Bioresource Technology Reports*, v. 11, p. 100430, 2020.

RISSO, R.; FERRAZ, P.; MEIRELES, S.; FONSECA, I.; VITAL, J. Highly active Cao catalysts from waste shells of egg, oyster and clam for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, v. 567, p. 56-64, 2018.

ROJAS-RAMÍREZ, R. A.; MACIEL, M. H.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; COELHO, A. C. V. Impacto do uso de resíduo de vermiculita no estado endurecido de argamassas. *Cerâmica*. v. 65, n. 373, p. 107-116, 2019.

RONDON, H. A.; RIBEIRO, E. I. R. J. SILVA, E. M. R. Implantação de um sistema de reuso da água residual do aparelho destilador para laboratório de solos do IFMTI. *In: 5º Encontro em Engenharia de Edificações e Ambiental*. 2017.

ROSCHAT, W.; PHEWPHONG, S.; KAEWPUANG, T.; PROMARAK, V. Synthesis of glycerol carbonate from transesterification of glycerol with dimethyl carbonate catalyzed by CaO from natural sources as green and economical catalyst. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 6, p. 13909-13915, 2018.

RUDIYANTO, B.; ANDRIANTO, M.; SUSMIATI, Y.; PAMBUDI, N. A. Optimization and validation of hydrated magnesium silicate on dry washing purification biodiesel using response surface methodology. *Energy Procedia*, v. 158, p. 333-338, 2019.

SAIFUDDIN, N.; SAMIUDDIN, A.; KUMARAN, P. A review on processing technology for biodiesel production. *Trends Applied Sciences Research*, v. 10, p. 01-37, 2015.

SANTOS, J.; SANTOS, M. S.; PACHECO, E. A.; SIMONNE, T.; SANTOS, M.; OLIVEIRA, A.; SOUZA, D.; FRANCISCO, C. Oxidação do azul de metileno empregando óxido de ferro suportado em carvão produzido a partir da pirólise lenta da casca da pachimã aquática aubl. v. 3, p. 3-6, 2019.

SEFFATI, K.; HONARVAR, B.; ESMAEILI, H.; ESFANDIARI, N. Enhanced biodiesel production from chicken fat using CaO/CuFe₂O₄ nanocatalyst and its combination with diesel to improve fuel properties. *Fuel*, v. 235, p. 1238-1244, 2019.

SHAN, R.; ZHAO, C.; YUAN, H.; WANG, S.; WANG, Y. Transesterification of vegetable oil using stable natural diatomite-supported catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 138, p. 547-555, 2017.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B.; UPADHYAY, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, *Fuel*, v. 87, p. 2355-2373, 2008.

SORIA-FIGUEROA, E.; MENA-CERVANTES, V. Y.; GARCÍA-SOLARES, M.; HERNÁNDEZ-ALTAMIRANO, R.; VAZQUEZ-ARENAS, J. Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using CaO as catalyst in a Robinson-Mahoney type reactor. *Fuel*, v. 282, p. 118853, 2020.

SHOBANA, R.; VIJAYALAKSHMI, S.; DEEPANRAJ, B.; RANJITHA, J. Biodiesel production from *Capparis spinosa* L seed oil using calcium oxide as a heterogeneous catalyst derived from oyster shell. *Materials Today: Proceedings*. v. 51, 2021.

SILVA, C. L.; BARAÑANO, A. G. Aplicação do CaO oriundo da casca de ovo de galinha para a produção de biodiesel: uma revisão. *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, v. 10, p. 182, 2018.

SILVA, D.; DEBACHER, N. A.; CASTILHOS JUNIOR, A. B. D.; ROHERS, F. Physical chemistry and micro structural characterization of shells of bivalve mollusks from sea farmer around the santa catarina island. *Química Nova*, v. 33, n. 5, p. 1053-1058, 2010.

SILVA, R. A. O.; SILVA, M. C. C.; SOUSA, H. R.; SILVA, M. G. O.; SANTOS, M. R. M. C.; BRANDIM, A. S. Prospecção tecnológica do uso de argila vermiculita como adsorvente de contaminantes oleosos em processo de produção do biodiesel. *Cadernos de Prospecção, UFBA*, v. 8, n. 3, p. 544-551, 2015.

SILVA, R. M. G.; ROCHA, J. L. A.; DIAS, V. B., COSTA, R. C. D.; SANTOS, E. D. N. Influência do enxofre elementar adicionado em um resíduo da mineração visando à liberação de nutrientes no solo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 26, p. 309-316, 2021.

SINGH, H.; SHARMA, A.; KUMAR, N.; SINGH, Y. Biodiesel yield and properties optimization from Kusum oil by RSM. *Fuel*, v. 291, p. 120218, 2021.

SIPAYUNG, R. Optimization of biodiesel production from used cooking oil using modified calcium oxide as catalyst and N-Hexane as solvent. *Materials Today: Proceedings*, v. 51, 2022.

SOUSA, F. P.; REIS, G. P.; CARDOSO, C. C.; MUSSEL, W. N.; PASA, V. M. Performance of CaO from different sources as a catalyst precursor in soybean oil transesterification: kinetics and leaching evaluation. *Journal of environmental chemical engineering*, v. 4, n. 2, p. 1970-1977, 2016.

SOUSA, L. S.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. Action of natural antioxidants on the oxidative stability of soy biodiesel during storage. *Fuel*, v. 288, p. 119632, 2021.

SREE, G. V.; NAGARAJ, P.; KALANIDHI, K.; ASWATHY, C. A.; RAJASEKARAN, P. Calcium oxide a sustainable photocatalyst derived from eggshell for efficient photo-degradation of organic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, v. 270, p. 122294, 2020.

STAWIŃSKI, W.; WERGRZYN, A.; MORDARSKI, G., SKIBA, M.; FREITAS, O.; FIGUEIREDO, S. Sustainable adsorbents formed from by-product of acid activation of vermiculite and leached-vermiculite-LDH hybrids for removal of industrial dyes and metal cations. *Applied Clay Science*, v. 161, p. 6-14, 2018.

SUAREZ P. A. Z.; SANTOS A. L. F.; RODRIGUES J. P.; ALVES M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Revista Química Nova*, v. 32, n. 3, 2009.

TAN, Y. H.; MOHAMMAD, O. A.; CIRILO, N. H.; YUN, H. T. Y. Waste ostrich and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Applied Energy*, v. 160, p. 8-70, 2015.

TANG, Z. E.; LIM, S.; PANG, Y. L.; ONG, H.C.; LEE, K.T. Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 92, p. 235–253, 2018.

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

VARGAS, G. B.; SILVA, M. G.; VIEIRA, M. G. A. Expanded vermiculite as an alternative adsorbent for the dysprosium recovery. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 127, p. 228-235, 2021.

WANG, L.; WANG, X.; YIN, J.; WANG, C. Insights into the physicochemical characteristics from vermiculite to silica nanosheets. *Applied Clay Science*, v. 132-133, p. 17-23, 2016.

WANG, Y.; GUO, H.; WANG, S.; ZHANG, J.; ZHU, Z.; LI, X.; DONG, H. Sulfuric acid modified expanded vermiculite cover for reducing ammonia emissions from animal slurry storage. *Journal of Hazardous Materials*, v. 403, p. 123954, 2021.

WEBB, P.A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corporation, 1 Ed., USA, p. 301, 1997.

WEGRZYN, A.; STAWINSKI, W.; FREITAS, O.; KOMEDERA, K.; Błachowski, A.; JECZMIONEK, Ł.; Figueiredo, S. Study of adsorptive materials obtained by wet fine milling and acid activation of vermiculite. *Applied Clay Science*, v. 155, p. 37-49, 2018.

XIE, Y.; SUN, H.; LUO, L.; PENG, T.; TIAN, J. Preparation of high diameter-thickness ratio thin-layer phlogopite-vermiculite nano-functional material by liquid phase exfoliation. *Applied Clay Science*, v. 191, p. 105612, 2020.

YIN, X.; DUAN, X.; YOU, Q.; DAI, C.; TAN, Z.; ZHU, X. Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 112, p. 199-207, 2016.

ZHU, Z.; LIU, Y.; CONG, W.; ZHAO, X.; JANAUN, J.; WEI, T.; FANG, Z. Soybean biodiesel production using synergistic CaO/Ag nano catalyst: Process optimization, kinetic study, and economic evaluation. *Industrial Crops and Products*, v. 166, p. 113479, 2021.

ZIK, N. A. F. A.; SULAIMAN, S.; JAMAL, P. Biodiesel production from waste cooking oil using calcium oxide/nanocrystal cellulose/polyvinyl alcohol catalyst in a packed bed reactor. *Renewable Energy*, v. 155, p. 267-277, 2020.

ANEXO I

TABELA COM AS ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL SEGUNDO A AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP, 2021).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	AST MD	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Tot al, máx.	mg/kg	24	15995	-	EN 12662 (5)

Contaminação	mg/kg	24	15995		EN12662 (5)	(Redação dada pela Resolução
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679	
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)	
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987	
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884	
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)	
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)	
Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)	

Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	-	-	EN 14112 (5) EN 15751 (5)
Estabilidade à oxidação	h	12	-	-	EN 14112 (5)

a 110°C, mín. (11)					EN 15751 (5)
--------------------	--	--	--	--	-----------------

ANEXO II

PADRÃO CRISTALOGRAFICO DAS FASES ENCONTRADAS NA ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X

a) Ficha do padrão cristalográfico do óxido de cálcio (CaO): PDF 00-001-1160

Status Deleted Quality Mark: Blank Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor) Chemical Formula: Ca O
 Empirical Formula: Ca O Weight %: Ca71.47 O28.53 Atomic %: Ca50.00 O50.00 Compound Name: Calcium Oxide
 CAS Number: 1305-78-8 Entry Date: 09/01/1951

Modification Date: 09/01/2003	Modifications: Quality		
Radiation: MoK α 1 (0.7093 Å)	Filter: ZrO2 Beta	Intensity: Densimeter	
Crystal System: Cubic	SPGR: Fm-3m (225)		
Author's Unit Cell [a: 4.797 Å	Volume: 110.38 Å ³	Z: 4.00	MolVol: 27.59]
Calculated Density: 3.374 g/cm ³	Measured Density: 3.32 g/cm ³	Avg. Melting Point: 2845 K	Color: Colorless

SS/FOM: F(17) = 9.7(0.0976, 18)

Space Group: Fm-3m (225) Molecular Weight: 56.08 g/mol

Crystal Data [a: 4.797 Å b: 4.797 Å c: 4.797 Å α : 90.00° β : 90.00° γ : 90.00°

XtlCell Vol: 110.38 Å³ XtlCell Z: 4.00 a/b: 1.000 c/b: 1.000]

Reduced Cell [a: 3.392 Å b: 3.392 Å c: 3.392 Å α : 60.00° β : 60.00° γ : 60.00° RedCell Vol: 27.60 Å³

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
32.411 44	2.760000	40	1	1	1		92.09044	1.070000	25	4	2	0	
37.603 29	2.390000	100	2	0	0		103.62652	0.980000		4	2	2	
							13						
54.231 16	1.690000	63	2	2	0		113.70399	0.920000		5	1	1	
							3						
64.176 87	1.450000	20	3	1	1		129.97397	0.850000		4	4	0	
							3						
67.859 21	1.380000	20	2	2	2		143.96532	0.810000		5	3	1	
							3						
79.867 29	1.200000	10	4	0	0		148.66709	0.800000		6	0	0	
							6						
88.894 86	1.100000	7	3	3	1								

b) Ficha do padrão cristalográfico do hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂): PDF 00-044-1481

Status Primary Quality Mark: Star Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
 Chemical Formula: Ca (OH)2 Empirical Formula: Ca H2 O2 Weight %: Ca54.09 H2.72 O43.19
 Atomic %: Ca20.00 H40.00 O40.00 Compound Name: Calcium Hydroxide Mineral Name: Portlandite, syn

CAS Number: 1305-62-0	Entry Date: 09/01/1994
Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å)	Filter: Graph Mono Internal Standard: Si d-Spacing: Diffractometer
Cutoff: 15.00 Å	Intensity: Diffractometer - Peak I/Ic: 2.9

Crystal System: Hexagonal SPGR: P-3m1 (164)

Author's Unit Cell [a: 3.5899(4) Å c: 4.916(3) Å Volume: 54.87 Å³ Z: 1.00 MolVol: 54.87 c/a: 1.369Calculated Density: 2.242 g/cm³ Color: White SS/FOM: F(25) = 51.8(0.0167, 29)

Space Group: P-3m1 (164) Molecular Weight: 74.09 g/mol

Crystal Data [a: 3.590 Å b: 3.590 Å c: 4.916 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 120.00°

XtlCell Vol: 54.87 Å³ XtlCell Z: 1.00 c/a: 1.369 a/b: 1.000 c/b: 1.369]

Reduced Cell [a: 3.590 Å b: 3.590 Å c: 4.916 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 120.00°

d-Spacings (2θ) - Ca (OH)₂ - 00-044-1481 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å 2θ

(°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l*
18.007 30	4.9220 00	7 2	0	0	1		79.092 41	1.209 800	2	1	1	0
28.670 94	3.1110 00	2 7	1	0	0		81.906 94	1.175 200	2	2	1	0
34.101 25	2.6270 00	1 0	1	0	1		84.748 39	1.142 900	5 m	1	0	1
36.525 69	2.4580 00	1	0	0	2		84.748 39	1.142 900	5 m	2	1	0
47.120 03	1.9271 00	3 0	1	0	2		86.194 03	1.127 400	2	2	0	2
50.812 00	1.7954 00	3 1	1	1	0		93.206 01	1.060 100	3	2	1	0
54.356 46	1.6864 00	1 4	1	1	1		96.026 28	1.036 300	2	3	0	0
56.090 70	1.6383 00	1	0	0	3		98.879 02	1.013 900	2 m	1	1	0
59.424 42	1.5541 00	3	2	0	0		98.879 02	1.013 900	2 m	3	0	0
62.631 92	1.4820 00	9	2	0	1		103.13 890	0.983 300	< 1	0	0	1
64.231 43	1.4489 00	7 m	1	0	3		106.06 233	0.964 100	1	2	0	3
64.231 43	1.4489 00	7 m	1	1	2		107.57 460	0.954 700	2	2	1	2
71.808 61	1.3135 00	6	2	0	2		110.51 638	0.937 390	< 1	1	0	2
77.652 02	1.2286 00	1	0	0	4		118.26 283	0.897 400	1	2	2	0

c) Ficha do padrão cristalográfico do carbonato de cálcio (CaCO₃): PDF 00-003-0612

Status Deleted Quality Mark: Low-Precision Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: Ca C O₃ Empirical Formula: C Ca O₃ Weight %: C12.00 Ca40.04 O47.95

Atomic %: C20.00 Ca20.00 O60.00 Compound Name: Calcium Carbonate Mineral Name: Calcite

CAS Number: 13397-26-7 Entry Date: 09/01/1953 Modification Date: 09/01/2005 Modifications: Z

Radiation: CuKα1 (1.5405 Å) Intensity: Visual

Crystal System: Rhombohedral SPGR: R-3c (167)

Author's Unit Cell [a: 4.4983 Å c: 17.02 Å Volume: 298.25 Å³ Z: 6.00 MolVol: 49.71 c/a: 3.784]
Calculated Density: 3.343 g/cm³ SS/FOM: F(10) = 1.1(0.2477, 36)

Space Group: R-3c (167) Molecular Weight: 100.09 g/mol

Crystal Data [a: 4.498 Å b: 4.498 Å c: 17.020 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 120.00°

XtlCell Vol: 298.25 Å³ XtlCell Z: 6.00 c/a: 3.784 a/b: 1.000 c/b: 3.784]Reduced Cell [a: 4.498 Å b: 4.498 Å c: 6.239 Å α: 68.87° β: 68.87° γ: 60.00° RedCell Vol: 99.42 Å³

d-Spacings (26) - Ca C O3 - 00-003-0612 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056 Å 2θ													
(°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
23.14	3.8400	6	63.20190					1.470	2	2	1	1	
336	00	0						000	0				
26.66	3.3400	7	65.18457					1.430	4	2	0	8	
748	00	0						000	0				
29.65	3.0100	8	66.22680					1.410	2	0	0	1	
467	00	0						000	0				
35.890	2.5000	6	68.99668					1.3600	2				
98	00	0						00	0				
39.490	2.2800	7	70.17627					1.3400	2				
92	00	0						00	0				
43.69	2.0700	7	1 1 3			72.6725		1.300	4	3	0	0	
234	00	0						000	0				
47.567	1.9100	8	2 0 2			76.806		1.2400	4				
77	00	0				69		00	0	3	0	6	
48.928	1.8600	8	0 1 8			77.547		1.2300	4				
96	00	0				09		00	0				
51.594	1.7700	4				81.503		1.1800	4				
32	00	0				01		00	0				
54.58	1.6800	2				84.1046		1.150	6				
072	00	0				0		000	0				
56.401	1.6300	4				85.014		1.1400	2				
78	00	0				61		00	0				
57.953	1.5900	6				95.574		1.0400	7				
26	00	0				29		00	0				
61.34	1.5100	6	99.39737					1.010	6	1	1	1	
354	00	0						000	0				

d) Ficha do padrão cristalográfico do Magnésio-hornblenda: PDF 00-020-0481

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: (Ca , Na)2.26 (Mg , Fe , Al)5.15 (Si , Al)8 O22 (O H)2

Empirical Formula: Ca2.26 H2 Mg5.15 O24 Si8 Weight %: Ca10.96 H0.24 Mg15.15 O46.46 Si27.19

Atomic %: Ca5.46 H4.83 Mg12.44 O57.96 Si19.32

Compound Name: Sodium Calcium Iron Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide

Mineral Name: Magnésio-hornblende

Entry Date: 09/01/1970

Radiation: CuKα (1.5418 Å) Intensity: Diffractometer - Peak

Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/m (12)

Author's Unit Cell [a: 9.783 Å b: 17.935 Å c: 5.297 Å β: 104.6° Volume: 899.39 Å³ Z: 2.00

MolVol: 449.69 c/a: 0.541 a/b: 0.545 c/b: 0.295] Color: Dark green SS/FOM: F(30) = 8.2(0.0416, 88)

Space Group: C2/m (12) Molecular Weight: 826.43 g/mol

Crystal Data [a: 9.783 Å b: 17.935 Å c: 5.297 Å α: 90.00° β: 104.60° γ: 90.00°

XtCell Vol: 899.39 Å³ XtCell Z: 2.00 c/a: 0.541 a/b: 0.545 c/b: 0.295]

Reduced Cell [a: 5.297 Å b: 9.783 Å c: 10.215 Å α: 61.39° β: 83.07° γ: 75.40°

Powder Diffraction.

d-Spacings (39) - (Ca , Na)2.26 (Mg , Fe , Al)5.15 (Si , Al)8 O22 (O H)2 - 00-020-0481 (Stick, Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
9.86	8.96000	6	0	2	0	40.79645	2.210	2	2	4	0		
347	0	0					000	0					
10.52	8.40000	1	1	1	0	41.88594	2.155	8	2	6	0		
283	0	0					000	0					
17.51	5.06000	2	1	3	0	44.11825	2.051	2	2	0	0		
227	0	0					000	0					
18.08	4.90000	4	-	1	1	45.01979	2.012	4	3	5	0		
882	0	0					000	0					
19.71	4.50000	1	0	4	0	45.59369	1.988	2	3	7	0		
209	0	0					000	0					
21.18	4.19000	4	2	2	0	46.35768	1.957	2	-	8	0		
675	0	0					000	0					

22.09 374	4.02000 0	2	-	0	1	47.20055	1.924 000	2	4	2	1
22.96 151	3.87000 0	2	-	3	1	48.37492	1.880 000	4	5	1	0
26.26 706	3.39000 0	1	1	3	1	48.98509	1.858 000	2	4	6	0
27.33 443	3.26000 0	2	2	4	0	50.73331	1.798 000	2	4	4	1
28.77 486	3.10000 0	7	3	1	0	52.64897	1.737 000	2	-	1	1
30.38 812	2.93900 0	1	2	2	1	53.64754	1.707 000	2	3	3	1
32.06 529	2.78900 0	1	3	3	0	54.54555	1.681 000	2	-	8	1
33.19 018	2.69700 0	2	1	5	1	55.87915	1.644 000	6	4	6	1
34.64 506	2.58700 0	8	0	6	1	56.51510	1.627 000	2	4	8	0
35.35 013	2.53700 0	6	-	0	2	57.16645	1.610 000	2	1	1	0
37.99 927	2.36600 0	4	4	0	0	58.27441	1.582 000	4	-	5	1
38.69 579	2.32500 0	8	-	5	1	59.38658	1.555 000	2	4	0	1
39.09 806	2.30200 0	2	-	2	1	60.72021	1.524 000	2	5	7	0
39.63 578	2.27200 0	2	3	1	2						

e) Padrão cristalográfico da Vermiculita: PDF 01-077-0022

Status Primary Quality Mark: Blank Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: (Mg_{2.36} Fe_{0.48} Al_{10.16}) Mg_{0.32} (Al_{11.28} Si_{2.72}) O₁₀ (O H)₂ (H₂ O)_{4.32} Mg_{0.32}

Empirical Formula: Al_{11.44} Fe_{0.48} H_{10.64} Mg₃ O_{16.32} Si_{2.72}

Weight %: Al7.98 Fe5.51 H2.20 Mg14.98 O53.64 Si15.69

Atomic %: Al4.16 Fe1.39 H30.75 Mg8.67 O47.17 Si7.86

Compound Name: Magnesium Iron Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate

Mineral Name: Vermiculite-2M

Alternate Name: magnesium iron aluminium aluminosilicate hydroxide hydrate *

Entry Date: 09/01/1998

Modification Date: 09/01/2011

Modifications: Reflections

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å)

d-Spacing: Calculated

Intensity: Calculated - Peak

I/Ic: 9.52

Crystal System: Monoclinic

SPGR: C2/c (15)

Author's Unit Cell [a: 5.33 Å

b: 9.18 Å

c: 28.89999 Å

β : 97°

Volume: 1403.52 Å³

Z: 4.00

MolVol: 350.88

c/a: 5.422

a/b: 0.581

c/b: 3.148] Calculated Density: 2.304 g/cm³

Structural Density: 2.22 g/cm³

SS/FOM: F(30) = 237.0(0.0034, 37)

R-factor: 0.17

Space Group: A2/a (15)

Molecular Weight: 486.80 g/mol

Crystal Data [a: 28.741 Å

b: 9.180 Å

c: 5.330 Å

α : 90.00°

β : 93.61°

γ : 90.00°

XtlCell Vol: 1403.52 Å³

XtlCell Z: 4.00

c/a: 0.185

a/b: 3.131

c/b: 0.581]

Reduced Cell [a: 5.308 Å

b: 5.308 Å

c: 28.741 Å

α : 91.81°

β : 91.81°

γ : 119.72°

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
6.15 752	14.34230 0	10 00	0	0	2		34.22290	2.6179 40	2	0	2	9	
12.332 52	7.171140	2	0	0	4		34.65708	2.5861 30	10	-	0	4	
18.543 92	4.780760	7	0	0	6		34.78615	2.5768 30	20	1	3	2	
19.268 61	4.602560	40 m	0	2	0		35.21393	2.5465 00	13	2	0	2	
19.268 61	4.602560	40 m	-	1	1		35.37145	2.5355 20	28	-	3	4	

19.570 05	4.532340	17	0	2	1	35.94852	2.4961 30	4	1	1	9
19.919 86	4.453530	1	1	1	1	36.74082	2.4441 00	1	-	0	6
20.297 15	4.371590	1	0	2	2	36.92202	2.4325 20	2	0	2	1 0
20.567 95	4.314640	7	-	1	3	36.92202	2.4325 20	2	1	3	4
20.942 86	4.238240	5	1	1	2	37.62028	2.3889 60	27	0	0	1 2
21.456 60	4.137910	19	0	2	3	37.62028	2.3889 60	27	2	0	4
21.864 54	4.061620	8	-	1	4	37.77862	2.37931 0	46	-	1	1 1
22.358 74	3.972950	18	1	1	3	37.77862	2.37931 0	46	-	3	6
22.986 13	3.865910	4	0	2	4	38.71778	2.3237 30	1	1	1	1 0
23.509 68	3.780990	7	-	1	5	39.06398	2.3039 30	1	-	2	1
24.102 16	3.689370	1	1	1	4	39.06398	2.3039 30	1	-	2	2
24.810 85	3.585570	27 m	0	0	8	39.35268	2.2876 90	1	0	4	1
24.810 85	3.585570	27 m	0	2	5	39.35268	2.2876 90	1	-	2	3
25.440 18	3.498280	1	-	1	6	39.72085	2.2673 30	2	0	2	1 1
26.112 37	3.409730	4	1	1	5	39.72085	2.2673 30	2	-	0	8
26.905 34	3.311010	3	0	2	6	39.86892	2.2592 50	4	1	3	6
27.601 50	3.229060	9	-	1	7	40.47589	2.2267 60	1	2	2	2
28.338 09	3.146780	3	1	1	6	40.64930	2.2176 60	1	-	1	1 2
29.190 09	3.056840	8	0	2	7	40.79278	2.2101 90	1	-	2	5
29.949 67	2.981020	2	-	1	8	40.92159	2.2035 30	2	2	0	6
30.738 64	2.906280	3	1	1	7	41.07820	2.1954 90	4	-	3	8
31.154 14	2.868460	40	0	0	10	41.26879	2.1857 90	1	0	4	4
31.638 64	2.825630	1	0	2	8	41.43928	2.1771 90	1	2	2	3
32.450 82	2.756740	1	-	1	9	41.83878	2.1573 20	1	-	2	6
33.283 26	2.689670	1	1	1	8	42.38403	2.1308 20	1	0	4	5
33.860 31	2.645140	7 m	1	3	0	42.62943	2.1191 20	1	0	2	1 2
33.860 31	2.645140	7 m	2	0	0	42.62943	2.1191 20	1	2	2	4
34.012 92	2.633620	11	1	3	2	43.10619	2.0967 80	1	2	2	7

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
43.589 62	2.0746 40	7 m	- 1	1	13		57.09210	1.61192 0	1 m	- 2	4	8	
43.589 62	2.0746 40	7 m	- 2	0	10		57.33878	1.60557 0	1 m	3	1	5	
43.670 83	2.0709 70	1 1 m	0	4	6		57.33878	1.60557 0	1 m	- 3	1	9	
43.670 83	2.0709 70	1 1 m	1	3	8		57.81035	1.59359 0	1	0	0	1 8	
44.165 84	2.0489 00	2	0	0	14		57.92932	1.59060 0	1 m	0	4	1 3	
44.523 22	2.0332 80	1 m	1	1	12		57.92932	1.59060 0	1 m	2	4	6	
44.523 22	2.0332 80	1 m	- 2	2	8		58.09491	1.58646 0	1	- 1	5	8	
44.960 15	2.0145 30	5	2	0	8		58.20545	1.58371 0	1	0	2	1 7	
45.113 45	2.0080 40	1 0	- 1	3	10		58.56626	1.57481 0	4 m	1	3	1 4	
45.577 70	1.9886 60	1 m	0	2	13		58.56626	1.57481 0	4 m	- 2	0	1 6	
45.577 70	1.9886 60	1 m	2	2	6		59.29973	1.55707 0	1	- 1	1	1 8	
46.246 14	1.9614 60	1	- 2	2	9		59.48635	1.55263 0	1	2	4	7	
46.565 22	1.9487 60	1	- 1	1	14		59.60891	1.54973 0	1 m	- 1	5	9	
46.968 58	1.9329 60	1	0	4	8		59.60891	1.54973 0	1 m	- 2	2	1 5	
47.412 03	1.9159 10	1 m	2	2	7		60.17662	1.53646 0	15 m	1	5	8	
47.412 03	1.9159 10	1 m	- 1	3	11		60.17662	1.53646 0	15 m	- 3	3	2	
47.545 31	1.9108 50	1	1	1	13		60.45716	1.53000 0	13 m	0	0	0	
48.118 98	1.8894 00	1 m	1	3	10		60.45716	1.53000 0	13 m	- 1	3	1 6	
48.118 98	1.8894 00	1 m	- 2	2	10		60.83628	1.52137 0	4	0	0	2	
48.623 73	1.8709 60	1	0	2	14		61.16451	1.51399 0	1	2	4	8	
48.861 50	1.8624 10	1	0	4	9		61.26354	1.51178 0	1 m	2	2	1 3	
49.362 33	1.8446 80	1	2	2	8		61.26354	1.51178 0	1 m	- 1	5	1 0	
49.604 78	1.8362 30	2 m	2	0	10		61.70222	1.50208 0	2 m	3	3	2	
49.604 78	1.8362 30	2 m	- 1	1	15		61.70222	1.50208 0	2 m	- 3	3	6	
49.754 63	1.8310 50	3	- 1	3	12		61.86215	1.49858 0	1 m	1	5	9	
50.096 58	1.8193 50	1	- 2	2	11		61.86215	1.49858 0	1 m	- 2	4	1 1	
50.642 23	1.8010 20	1	1	1	14		61.96589	1.49632 0	1	0	0	4	
50.891 25	1.7927 90	1 m	0	0	16		62.27330	1.48967 0	1 m	- 2	2	1 6	
50.891 25	1.7927 90	1 m	0	4	10		62.27330	1.48967 0	1 m	- 3	1	1 2	
51.468 52	1.7740 30	1	2	2	9		62.67146	1.48116 0	1	- 1	1	1 9	
52.255 80	1.7491 40	1 m	- 1	3	13		63.00115	1.47420 0	1	2	4	9	
52.255 80	1.7491 40	1 m	- 2	2	12		63.12622	1.47158 0	1	- 1	5	1 1	
52.411 81	1.7443 00	1	- 3	1	2		63.24365	1.46913 0	1	0	4	1 5	
52.512 25	1.7412 00	1 m	- 3	1	1		63.57010	1.46237 0	1 m	3	3	4	
52.512 25	1.7412 00	1 m	- 3	1	3		63.57010	1.46237 0	1 m	- 3	3	8	

52.593 54	1.7387 00	2 m	- 2	4 1	63.75030	1.45867 0	1 m	1	1	1	1	8
52.593 54	1.7387 00	2 m	- 2	4 2	63.75030	1.45867 0	1 m	1	1	5	1	0
52.696 99	1.7355 30	2 m	1	5 0	64.02168	1.45314 0	1	2	2	2	1	4
52.696 99	1.7355 30	2 m	- 1	5 1	64.45865	1.44434 0	9 m	1	3	1	1	6
52.835 04	1.7313 20	1 m	- 1	5 2	64.45865	1.44434 0	9 m	- 2	0	0	1	8
52.835 04	1.7313 20	1 m	- 3	1 4	64.96863	1.43423 0	2 m	0	0	0	2	0
53.116 42	1.7228 10	3 m	0	4 11	64.96863	1.43423 0	2 m	- 2	2	1	1	7
53.116 42	1.7228 10	3 m	2	4 1	65.78944	1.41831 0	1 m	1	1	5	1	1
53.355 58	1.7156 50	2 m	3	1 1	65.78944	1.41831 0	1 m	- 2	4	1	1	3
53.355 58	1.7156 50	2 m	- 3	1 5	66.13259	1.41178 0	1 m	3	3	3	6	
53.721 99	1.7048 10	1 m	2	2 10	66.13259	1.41178 0	1 m	- 3	3	1	0	
53.721 99	1.7048 10	1 m	2	4 2	66.37345	1.40724 0	1 m	0	0	0	8	
53.834 58	1.7015 10	1 m	1	1 15	66.37345	1.40724 0	1 m	2	0	1	1	6
53.834 58	1.7015 10	1 m	- 1	5 4	66.55292	1.40388 0	1	- 1	3	1	1	8
53.977 56	1.6973 40	1	- 2	4 5	66.89659	1.39750 0	1	2	2	1	1	5
54.064 69	1.6948 10	2 m	1	5 3	67.12929	1.39322 0	1	2	4	1	1	
54.064 69	1.6948 10	2 m	- 3	1 6	67.25287	1.39096 0	1 m	1	1	1	1	9
54.556 80	1.6806 80	2 m	- 1	5 5	67.25287	1.39096 0	1 m	- 1	5	1	1	3
54.556 80	1.6806 80	2 m	- 2	2 13	67.97450	1.37794 0	1 m	1	1	5	1	2
54.761 87	1.6748 70	7 m	2	0 12	67.97450	1.37794 0	1 m	- 2	2	1	1	8
54.761 87	1.6748 70	7 m	- 2	4 6	68.55619	1.36766 0	1 m	0	2	2	2	0
54.908 99	1.6707 30	1 3 m	0	2 16	68.55619	1.36766 0	1 m	- 3	1	1	1	5
54.908 99	1.6707 30	1 3 m	- 1	3 14	69.29104	1.35494 0	3	3	3	3	8	
55.457 39	1.6555 00	1 m	0	4 12	69.35363	1.35387 0	3 m	2	4	1	1	2
55.457 39	1.6555 00	1 m	2	4 4	69.35363	1.35387 0	3 m	- 3	3	1	1	2
56.107 85	1.6378 40	2 m	2	2 11	69.58282	1.34997 0	2 m	0	0	0	1	0
56.107 85	1.6378 40	2 m	- 3	1 8	69.58282	1.34997 0	2 m	- 1	1	2	1	
56.634 24	1.6238 60	1	2	4 5	70.30268	1.33790 0	1 m	1	1	5	1	3
56.753 51	1.6207 30	1	- 1	5 7	70.30268	1.33790 0	1 m	- 2	4	1	1	5
56.991 35	1.6145 30	1	- 2	2 14	70.77471	1.33013 0	12 m	1	3	1	1	8
57.092 10	1.6119 20	1 m	1	5 6	70.77471	1.33013 0	12 m	- 4	0	1	4	

f) Padrão cristalográfico da Sepiolita: PDF 01-080-5019

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K
 Chemical Formula: Mg_{7.68} (Si₁₂O₃₀) (OH)₄ (H₂O)₄ (H₂O)₆ Empirical Formula: H₂₄Mg_{7.68}O₄₄Si₁₂
 Weight %: H1.93 Mg14.91 O56.23 Si26.92 Atomic %: H27.37 Mg8.76 O50.18 Si13.69
 Compound Name: Magnesium Silicate Hydroxide Hydrate Mineral Name: Sepiolite

Alternate Name: magnesium silicon oxide hydroxide hydrate		Entry Date: 09/01/2013	
Radiation: CuKα1 (1.5406 Å)	d-Spacing: Calculated	Intensity: Calculated - Peak	I/Ic: 5.51
Crystal System: Orthorhombic		SPGR: Pncn (52)	
Author's Unit Cell [a: 13.4074(2) Å	b: 27.0244(4) Å	c: 5.2767(1) Å	Volume: 1911.89 Å ³ Z: 2.00
MolVol: 955.95	c/a: 0.394	a/b: 0.496	c/b: 0.195] Calculated Density: 2.175 g/cm ³

Structural Density: 2.13 g/cm ³	SS/FOM: F(30) = 150.3(0.0050, 40)	R-factor: 0.019
Space Group: Pncn (52)	Molecular Weight: 1251.84 g/mol	
Crystal Data [a: 13.407 Å	b: 27.024 Å	c: 5.277 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00°
XtlCell Vol: 1911.89 Å ³	XtlCell Z: 2.00	c/a: 0.394 a/b: 0.496 c/b: 0.195]
Reduced Cell a: 5.277 Å	b: 13.407 Å	c: 27.024 Å α: 90.00° β: 90.00° γ: 90.00°

	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
6.53598	13.512200	2	0	2	0	32.30033	2.769240	1	4	2	1
7.35425	12.010500	1000	1	1	0	32.91545	2.718880	4	3	6	1
11.82589	7.477190	36	1	3	0	33.16121	2.699290	3m	0	10	0
13.19614	6.703700	36	2	0	0	33.16121	2.699290	3m	4	3	1
14.73898	6.005260	1	2	2	0	33.29217	2.688970	14	4	6	0
17.10717	5.178900	5	0	1	1	33.55664	2.668380	10	5	1	0
17.67820	5.012880	20	1	5	0	33.95009	2.638350	2	0	0	2
18.34932	4.831020	2	1	1	1	34.20984	2.618910	40	2	8	1
18.63084	4.758650	3	2	4	0	34.62159	2.588700	36m	0	2	2
19.21676	4.614860	2	1	2	1	34.62159	2.588700	36m	1	0	2
19.48012	4.553060	13	0	3	1	34.99864	2.561670	67	1	9	1
19.69410	4.504070	46	0	6	0	35.79563	2.506440	1m	2	10	0
20.12198	4.409250	14	3	1	0	35.79563	2.506440	1m	4	5	1
20.58430	4.311250	96	1	3	1	36.06987	2.488010	1m	1	3	2
21.66621	4.098350	3	2	1	1	36.06987	2.488010	1m	3	9	0
22.41056	3.963880	8m	1	4	1	36.57098	2.455060	9m	0	4	2
22.41056	3.963880	8m	2	2	1	36.57098	2.455060	9m	2	0	2
23.60161	3.766470	33m	0	5	1	36.72697	2.444990	27	2	1	2
23.60161	3.766470	33m	2	3	1	36.93083	2.431960	11	2	9	1
23.78018	3.738590	44	2	6	0	37.19152	2.415510	2m	1	11	0
24.47278	3.634330	1	1	5	1	37.19152	2.415510	2m	2	2	2
25.17974	3.533870	23	2	4	1	37.44126	2.399970	26m	3	8	1
25.84641	3.444210	5	3	5	0	37.44126	2.399970	26m	4	6	1
26.57147	3.351850	75	4	0	0	37.74717	2.381220	1m	4	8	0
26.94165	3.306630	1	3	2	1	37.74717	2.381220	1m	5	1	1
27.39225	3.253250	1	4	2	0	37.95496	2.368660	2m	1	10	1
27.95156	3.189410	64	3	3	1	37.95496	2.368660	2m	2	3	2
28.62630	3.115750	3	0	7	1	38.20097	2.353970	1	5	2	1
29.25182	3.050530	16m	2	6	1	38.52815	2.334730	1	1	5	2
29.25182	3.050530	16m	3	4	1	38.94753	2.310550	1m	2	4	2
29.40605	3.034880	5	1	7	1	38.94753	2.310550	1m	5	3	1
29.58740	3.016690	3	2	8	0	39.45361	2.282070	4	4	7	1
29.72913	3.002630	2	4	4	0	39.55362	2.276530	5	0	6	2

30.48234	2.930130	2	1	9	0	39.63614	2.271980	5	3	0	2
30.57447	2.921510	2	3	7	0	39.78174	2.264000	31m	2	10	1
30.98006	2.884180	4	3	5	1	39.78174	2.264000	31m	3	1	2
31.64036	2.825480	6	2	7	1	39.97239	2.253640	12m	3	9	1
31.77378	2.813920	3	4	1	1	39.97239	2.253640	12m	5	4	1
32.13594	2.783030	2	1	8	1	40.14383	2.244410	4m	1	6	2
40.14383	2.244410	4m	3	2	2	51.99431	1.757320	5m	0	1	3
40.32826	2.234570	10m	2	5	2	51.99431	1.757320	5m	6	8	1
40.32826	2.234570	10m	6	0	0	52.22914	1.749970	1	2	14	1
40.93207	2.202990	3m	3	3	2	52.56132	1.739690	2m	3	10	2
40.93207	2.202990	3m	5	7	0	52.56132	1.739690	2m	7	4	1
41.04694	2.197090	1	1	11	1	52.69961	1.735450	5m	2	11	2
41.26010	2.186230	1	5	5	1	52.69961	1.735450	5m	5	6	2
41.60259	2.169020	1	4	8	1	53.00065	1.726300	5	0	3	3
41.98631	2.150080	2m	1	7	2	53.44838	1.712890	2m	0	12	2
41.98631	2.150080	2m	3	11	0	53.44838	1.712890	2m	1	3	3
42.30142	2.134790	4	2	12	0	53.71007	1.705160	6m	0	15	1
42.65202	2.118050	8m	3	10	1	53.71007	1.705160	6m	6	0	2
42.65202	2.118050	8m	6	4	0	53.82535	1.701780	6	6	1	2
43.15633	2.094460	2	3	5	2	53.97652	1.697370	7m	2	1	3
43.62255	2.073150	14m	2	7	2	53.97652	1.697370	7m	6	9	1
43.62255	2.073150	14m	4	0	2	54.18364	1.691370	8m	1	15	1
43.75725	2.067080	3	4	1	2	54.18364	1.691370	8m	5	7	2
43.93362	2.059190	18	4	9	1	54.58494	1.679880	1	3	14	1
44.20900	2.047000	1m	1	12	1	54.74274	1.675410	2m	4	13	1
44.20900	2.047000	1m	4	2	2	54.74274	1.675410	2m	6	3	2
44.50178	2.034210	5m	5	7	1	54.87231	1.671760	8m	2	3	3
44.50178	2.034210	5m	6	2	1	54.87231	1.671760	8m	7	6	1
44.63331	2.028520	3	3	6	2	55.30972	1.659570	4m	1	5	3
45.16186	2.006000	1	6	3	1	55.30972	1.659570	4m	2	12	2
45.30343	2.000060	1m	5	9	0	55.57115	1.652380	1m	2	15	1
45.30343	2.000060	1m	6	6	0	55.57115	1.652380	1m	6	4	2
45.46373	1.993380	1	3	11	1	55.91911	1.642920	1m	5	8	2
45.64292	1.985970	1	2	8	2	55.91911	1.642920	1m	5	13	0
46.07368	1.968400	3	6	4	1	56.13471	1.637120	3m	2	16	0
46.26611	1.960660	1m	1	9	2	56.13471	1.637120	3m	6	10	1
46.26611	1.960660	1m	3	7	2	56.26228	1.633710	1m	3	1	3
46.50003	1.951340	6m	4	10	1	56.26228	1.633710	1m	7	7	1
46.50003	1.951340	6m	5	8	1	56.54162	1.626300	3m	1	6	3
46.89940	1.935650	3m	0	13	1	56.54162	1.626300	3m	6	5	2
46.89940	1.935650	3m	4	5	2	56.98095	1.614800	1	7	9	0
47.22606	1.923020	1	6	5	1	57.15327	1.610340	1	3	3	3
47.55323	1.910550	4	7	1	0	57.57946	1.599430	2m	0	7	3
48.28639	1.883240	4m	4	6	2	57.57946	1.599430	2m	3	12	2
48.28639	1.883240	4m	5	0	2	57.77226	1.594550	6m	3	15	1
48.39519	1.879260	3	3	12	1	57.77226	1.594550	6m	4	14	1
48.60603	1.871600	6m	5	9	1	57.99999	1.588830	10m	1	7	3
48.60603	1.871600	6m	6	6	1	57.99999	1.588830	10m	7	8	1
48.85340	1.862700	1m	5	2	2	58.10454	1.586220	7m	4	11	2
48.85340	1.862700	1m	6	8	0	58.10454	1.586220	7m	6	12	0
48.97610	1.858320	1	2	13	1	58.41163	1.578610	11m	1	17	0
49.06896	1.855020	1m	2	14	0	58.41163	1.578610	11m	6	11	1
49.06896	1.855020	1m	4	11	1	58.65004	1.572760	1	8	3	1
49.46847	1.840970	1	5	3	2	58.90909	1.566460	1	3	5	3
49.88791	1.826470	1	4	7	2	59.00179	1.564220	1	2	16	1
50.19982	1.815850	1m	2	10	2	59.18601	1.559790	1	6	7	2
50.19982	1.815850	1m	6	7	1	59.30894	1.556850	1m	0	14	2
50.33054	1.811440	2m	5	4	2	59.30894	1.556850	1m	2	7	3
50.33054	1.811440	2m	5	11	0	59.41012	1.554440	2m	4	1	3
50.51252	1.805340	1	7	5	0	59.41012	1.554440	2m	8	4	1
50.78110	1.796420	1m	1	14	1	59.61314	1.549630	15m	1	8	3

50.78110	1.796420	1m	7	1	1	59.61314	1.549630	15m	7	0	2
51.11151	1.785580	1m	1	15	0	59.70649	1.547430	9m	4	2	3
51.11151	1.785580	1m	7	2	1	59.70649	1.547430	9m	7	1	2
51.40105	1.776200	1m	3	13	1	59.84795	1.544110	2m	5	10	2
51.40105	1.776200	1m	5	5	2	59.84795	1.544110	2m	7	9	1
51.84593	1.762000	2	4	12	1						

g) Padrão cristalográfico da Flogopita: PDF 00-042-1437

Status Primary Quality Mark: Indexed Environment: Ambient Temp: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)

Chemical Formula: $K(Mg, Fe)_3(Al, Fe)Si_3O_{10}(OH, F)_2$

Empirical Formula: $Al_{1.45}Fe_{0.15}Fe_{1.16}H_{1.85}K_{0.77}Mg_{0.76}O_{11.85}Si_{3.48}Ti_{0.11}$

Weight %: Al8.70 F0.63 Fe14.40 H0.41 K6.69 Mg4.11 O42.15 Si21.73 Ti1.17 Atomic %:

Al6.72 F0.70 Fe5.38 H8.57 K3.57 Mg3.52 O54.91 Si16.13 Ti0.51

Compound Name: Potassium Iron Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide

Mineral Name: Phlogopite-1M, ferroan

Entry Date: 09/01/1992

Radiation: $CuK\alpha$ (1.5418 Å) Filter: Graph Mono d-Spacing: Diffractometer Cutoff: 17.70 Å

Intensity: Diffractometer - Integrated I/Ic: 3.4

Crystal System: Monoclinic SPGR: C2/m (12)

Author's Unit Cell [a: 5.344 Å b: 9.252 Å c: 10.228 Å β : 100.18° Volume: 497.74 Å³ Z: 2.00

MolVol: 248.87 c/a: 1.914 a/b: 0.578 c/b: 1.105] Calculated Density: 3.001 g/cm³

SS/FOM: F(30) = 4.6(0.0408, 159)

Space Group: A2/m (12) Molecular Weight: 449.79 g/mol

Crystal Data [a: 10.228 Å b: 9.252 Å c: 5.344 Å α : 90.00° β : 100.18° γ : 90.00°

XtCell Vol: 497.74 Å³ XtCell Z: 2.00 c/a: 0.522 a/b: 1.105 c/b: 0.578]

Reduced Cell [a: 5.342 Å b: 5.342 Å c: 10.228 Å α : 95.07° β : 95.07° γ : 119.98°

d-Spacings (52) - $K(Mg, Fe)_3(Al, Fe)Si_3O_{10}(OH, F)_2$ - 00-042-1437 (Stick, Fixed Slit Intensity) - $CuK\alpha$ 1.54056 Å

2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
8.79147	10.050000	100	0	0	1		60.67620	1.525000	4m	3	3	0	
17.65292	5.020000	2	0	0	2		60.67620	1.525000	4m	3	3	-2	
19.19518	4.620000	5	0	2	0		62.82069	1.478000	1m	1	3	-6	
19.40721	4.570000	4	1	1	0		62.82069	1.478000	1m	2	0	5	
24.29851	3.660000	3	1	1	-2		64.77745	1.438000	<1m	0	0	7	
26.56219	3.353000	35	0	0	3		64.77745	1.438000	<1m	3	1	-5	
30.46243	2.932000	1	1	1	-3		66.65379	1.402000	<1m	0	6	3	
34.04783	2.631000	28	2	0	0		66.65379	1.402000	<1m	3	3	2	
35.62577	2.518000	4m	0	0	4		68.59390	1.367000	3m	1	3	6	
35.62577	2.518000	4m	1	3	1		68.59390	1.367000	3m	2	0	-7	
36.72681	2.445000	17m	1	3	-2		70.72152	1.331000	3m	2	6	0	
36.72681	2.445000	17m	2	0	1		70.72152	1.331000	3m	4	0	-2	
39.04511	2.305000	2m	0	4	0		71.68252	1.315500	2m	1	1	7	
39.04511	2.305000	2m	2	2	-1		71.68252	1.315500	2m	2	6	-2	
39.38298	2.286000	2	2	2	0		72.38203	1.304500	2	4	0	-3	
39.69039	2.269000	5	1	3	2		74.29328	1.275600	1m	2	6	-3	
41.36357	2.181000	13m	1	3	-3		74.29328	1.275600	1m	4	0	1	
41.36357	2.181000	13m	2	0	2		75.35790	1.260200	1m	1	7	1	
44.97263	2.014000	6	0	0	5		75.35790	1.260200	1m	4	0	-4	
45.28097	2.001000	5m	1	3	3		78.00660	1.223900	<1m	0	6	5	

ANEXO III

FICHAS DAS ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS DOS DIFERENTES CATALISADORES CaO

a) Ficha granulométrica do óxido de cálcio a 650 °C (OC65):

Cumulant Operations

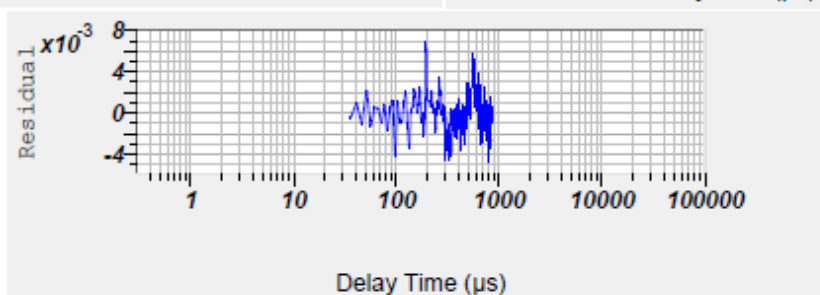
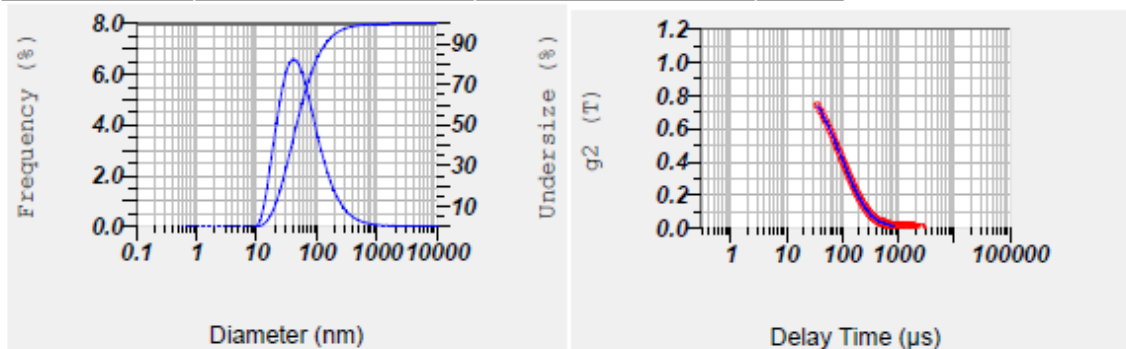
Z-Average

: 45.5 nm

PI

: 0.326

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation
1	0.62	0.000	0.000	22	8.10	0.000	0.000	43	105.10	3.507	83.699	64	1363.97	0.033	99.819
2	0.70	0.000	0.000	23	9.15	0.000	0.000	44	118.74	2.996	86.695	65	1541.04	0.027	99.847
3	0.80	0.000	0.000	24	10.34	0.018	0.018	45	134.16	2.526	89.222	66	1741.10	0.023	99.869
4	0.90	0.000	0.000	25	11.68	0.249	0.267	46	151.57	2.104	91.326	67	1967.14	0.019	99.889
5	1.02	0.000	0.000	26	13.20	0.778	1.045	47	171.25	1.734	93.060	68	2222.51	0.016	99.905
6	1.15	0.000	0.000	27	14.91	1.503	2.548	48	193.48	1.414	94.474	69	2511.05	0.014	99.919
7	1.30	0.000	0.000	28	16.84	2.340	4.889	49	218.60	1.143	95.618	70	2837.04	0.012	99.931
8	1.47	0.000	0.000	29	19.03	3.222	8.111	50	246.98	0.917	96.534	71	3205.35	0.011	99.942
9	1.66	0.000	0.000	30	21.50	4.088	12.198	51	279.04	0.730	97.264	72	3621.48	0.010	99.952
10	1.87	0.000	0.000	31	24.29	4.883	17.081	52	315.27	0.577	97.841	73	4091.63	0.009	99.960
11	2.11	0.000	0.000	32	27.45	5.581	22.662	53	356.20	0.454	98.295	74	4622.81	0.008	99.968
12	2.39	0.000	0.000	33	31.01	6.084	28.747	54	402.44	0.356	98.651	75	5222.96	0.007	99.975
13	2.70	0.000	0.000	34	35.03	6.431	35.177	55	454.69	0.278	98.929	76	5901.02	0.006	99.981
14	3.05	0.000	0.000	35	39.58	6.591	41.768	56	513.71	0.217	99.146	77	6667.10	0.006	99.987
15	3.45	0.000	0.000	36	44.72	6.570	48.338	57	580.41	0.169	99.315	78	7532.65	0.005	99.992
16	3.89	0.000	0.000	37	50.53	6.386	54.704	58	655.76	0.132	99.447	79	8510.56	0.004	99.996
17	4.40	0.000	0.000	38	57.09	6.065	60.769	59	740.89	0.103	99.550	80	9615.42	0.004	100.000
18	4.97	0.000	0.000	39	64.50	5.638	66.406	60	837.07	0.081	99.631	81	10853.72	0.000	100.000
19	5.61	0.000	0.000	40	72.87	5.139	71.545	61	945.74	0.064	99.694				
20	6.34	0.000	0.000	41	82.33	4.599	76.144	62	1068.52	0.051	99.745				
21	7.17	0.000	0.000	42	93.02	4.048	80.192	63	1207.24	0.041	99.786				



b) Ficha granulométrica do óxido de cálcio a 700 °C (OC7):

Cumulant Operations

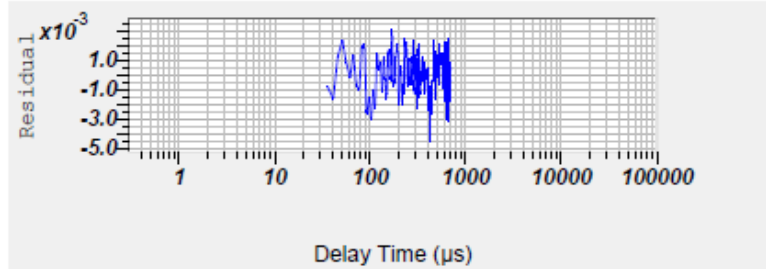
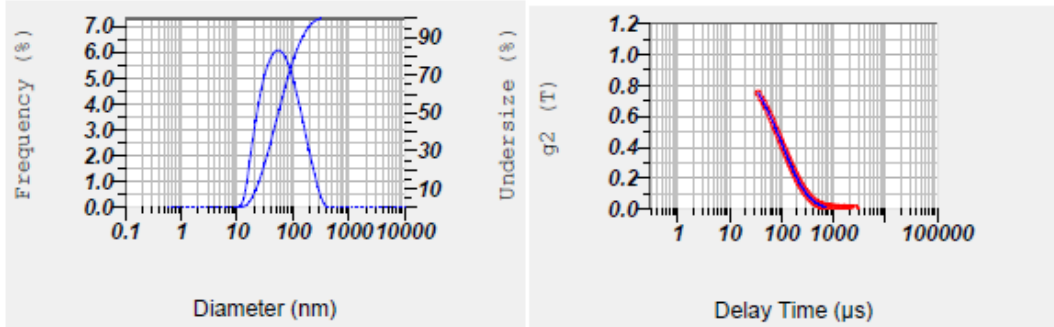
Z-Average

: 50.6 nm

PI

: 0.299

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation
1	0.62	0.000	0.000	22	8.10	0.000	0.000	43	105.10	4.796	79.327	64	1363.97	0.000	100.000
2	0.76	0.000	0.000	23	9.15	0.000	0.000	44	118.74	4.332	83.659	65	1541.04	0.000	100.000
3	0.80	0.000	0.000	24	10.34	0.000	0.000	45	134.16	3.826	87.485	66	1741.10	0.000	100.000
4	0.90	0.000	0.000	25	11.68	0.042	0.042	46	151.57	3.296	90.780	67	1967.14	0.000	100.000
5	1.02	0.000	0.000	26	13.20	0.314	0.356	47	171.25	2.756	93.536	68	2222.51	0.000	100.000
6	1.15	0.000	0.000	27	14.91	0.951	1.308	48	193.48	2.221	95.757	69	2511.05	0.000	100.000
7	1.30	0.000	0.000	28	16.84	1.750	3.057	49	218.50	1.705	97.462	70	2837.04	0.000	100.000
8	1.47	0.000	0.000	29	19.03	2.571	5.628	50	246.98	1.220	98.682	71	3205.35	0.000	100.000
9	1.66	0.000	0.000	30	21.50	3.342	8.970	51	279.04	0.781	99.463	72	3621.48	0.000	100.000
10	1.87	0.000	0.000	31	24.29	4.026	12.996	52	315.27	0.407	99.870	73	4091.63	0.000	100.000
11	2.11	0.000	0.000	32	27.45	4.610	17.607	53	356.20	0.130	100.000	74	4622.81	0.000	100.000
12	2.39	0.000	0.000	33	31.01	5.092	22.698	54	402.44	0.000	100.000	75	5222.96	0.000	100.000
13	2.70	0.000	0.000	34	35.03	5.473	28.171	55	454.69	0.000	100.000	76	5901.02	0.000	100.000
14	3.05	0.000	0.000	35	39.58	5.758	33.929	56	513.71	0.000	100.000	77	6667.10	0.000	100.000
15	3.45	0.000	0.000	36	44.72	5.951	39.881	57	580.41	0.000	100.000	78	7532.65	0.000	100.000
16	3.89	0.000	0.000	37	50.53	6.053	45.934	58	655.76	0.000	100.000	79	8510.56	0.000	100.000
17	4.40	0.000	0.000	38	57.09	6.062	51.996	59	740.89	0.000	100.000	80	9615.42	0.000	100.000
18	4.97	0.000	0.000	39	64.50	5.979	57.975	60	837.07	0.000	100.000	81	10863.72	0.000	100.000
19	5.61	0.000	0.000	40	72.87	5.806	63.781	61	945.74	0.000	100.000				
20	6.34	0.000	0.000	41	82.33	5.545	69.326	62	1068.52	0.000	100.000				
21	7.17	0.000	0.000	42	93.02	5.205	74.531	63	1207.24	0.000	100.000				



c) Ficha granulométrica do óxido de cálcio a 800 °C (OC8):

Cumulant Operations

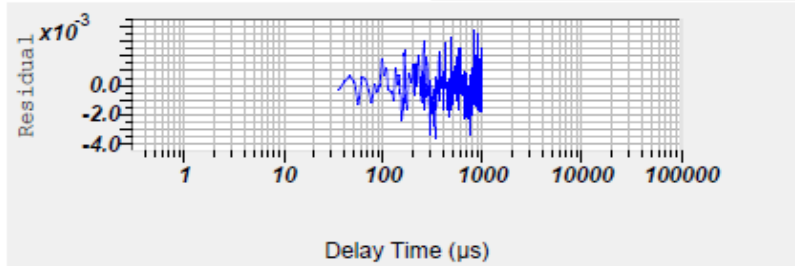
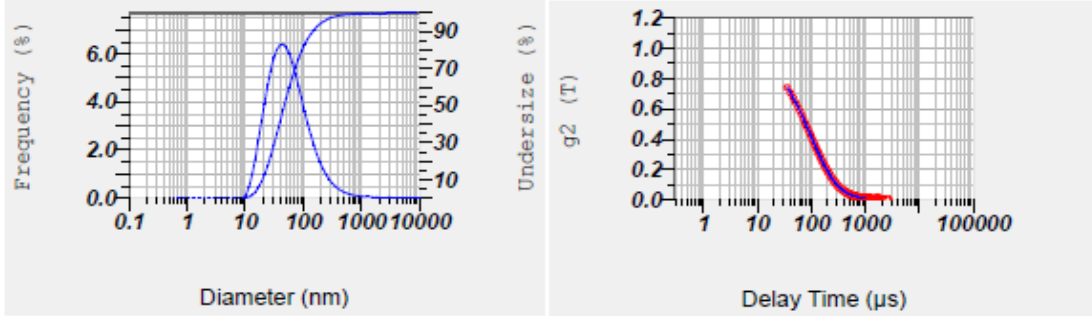
Z-Average

: 48.4 nm

PI

: 0.307

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation
1	0.62	0.000	0.000	22	8.10	0.000	0.000	43	105.10	3.601	82.903	64	1363.97	0.042	99.703
2	0.70	0.000	0.000	23	9.15	0.000	0.000	44	118.74	3.092	85.995	65	1541.04	0.036	99.740
3	0.80	0.000	0.000	24	10.34	0.119	0.119	45	134.16	2.618	88.614	66	1741.10	0.032	99.772
4	0.90	0.000	0.000	25	11.68	0.482	0.591	46	151.57	2.188	90.802	67	1967.14	0.028	99.800
5	1.02	0.000	0.000	26	13.20	0.989	1.570	47	171.25	1.807	92.610	68	2222.51	0.025	99.825
6	1.15	0.000	0.000	27	14.91	1.645	3.215	48	193.48	1.475	94.085	69	2511.05	0.023	99.848
7	1.30	0.000	0.000	28	16.84	2.387	5.602	49	218.80	1.194	95.280	70	2837.04	0.021	99.869
8	1.47	0.000	0.000	29	19.03	3.188	8.770	50	246.98	0.988	96.238	71	3205.35	0.019	99.888
9	1.66	0.000	0.000	30	21.50	3.944	12.715	51	279.04	0.782	97.000	72	3621.48	0.017	99.905
10	1.87	0.000	0.000	31	24.28	4.671	17.386	52	315.27	0.602	97.602	73	4091.63	0.016	99.921
11	2.11	0.000	0.000	32	27.48	5.307	22.692	53	356.20	0.473	98.075	74	4622.81	0.015	99.936
12	2.39	0.000	0.000	33	31.01	5.815	28.508	54	402.44	0.371	98.446	75	5222.96	0.013	99.949
13	2.70	0.000	0.000	34	35.03	6.174	34.683	55	454.69	0.290	98.736	76	5901.02	0.012	99.961
14	3.05	0.000	0.000	35	39.58	6.368	41.051	56	513.71	0.227	98.963	77	6667.10	0.011	99.972
15	3.45	0.000	0.000	36	44.72	6.396	47.446	57	580.41	0.178	99.141	78	7532.65	0.010	99.982
16	3.89	0.000	0.000	37	50.53	6.267	53.713	58	655.76	0.140	99.281	79	8510.56	0.009	99.992
17	4.40	0.000	0.000	38	57.09	6.002	59.715	59	740.89	0.111	99.391	80	9615.42	0.008	100.000
18	4.97	0.000	0.000	39	64.50	5.626	65.341	60	837.07	0.089	99.480	81	10863.72	0.008	100.000
19	5.61	0.000	0.000	40	72.87	5.169	70.510	61	945.74	0.072	99.552				
20	6.34	0.000	0.000	41	82.33	4.661	75.171	62	1068.52	0.059	99.612				
21	7.17	0.000	0.000	42	93.02	4.131	79.302	63	1207.24	0.050	99.661				



d) Ficha granulométrica do óxido de cálcio a 900 °C (OC9):

Cumulant Operations

Z-Average

: 52.1 nm

PI

: 0.344

No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation	No.	Diameter	Frequency	Cumulation
1	0.62	0.000	0.000	22	8.10	0.000	0.000	43	105.10	3.885	81.047	64	1363.97	0.060	99.427
2	0.70	0.000	0.000	23	9.15	0.023	0.023	44	118.74	3.354	84.411	65	1541.04	0.055	99.483
3	0.80	0.000	0.000	24	10.34	0.163	0.185	45	134.16	2.866	87.277	66	1741.10	0.052	99.534
4	0.90	0.000	0.000	25	11.68	0.478	0.663	46	151.57	2.406	89.683	67	1967.14	0.049	99.583
5	1.02	0.000	0.000	26	13.20	0.933	1.595	47	171.25	1.991	91.674	68	2222.51	0.046	99.629
6	1.15	0.000	0.000	27	14.91	1.497	3.092	48	193.48	1.626	93.299	69	2511.05	0.043	99.672
7	1.30	0.000	0.000	28	16.84	2.142	5.235	49	218.60	1.312	94.611	70	2837.04	0.041	99.713
8	1.47	0.000	0.000	29	19.03	2.839	8.073	50	246.98	1.047	95.658	71	3205.35	0.039	99.752
9	1.66	0.000	0.000	30	21.50	3.551	11.624	51	279.04	0.828	96.486	72	3621.48	0.036	99.788
10	1.87	0.000	0.000	31	24.29	4.244	15.868	52	315.27	0.650	97.136	73	4091.63	0.034	99.822
11	2.11	0.000	0.000	32	27.45	4.879	20.747	53	356.20	0.507	97.642	74	4622.81	0.032	99.854
12	2.39	0.000	0.000	33	31.01	5.421	26.168	54	402.44	0.394	98.036	75	5222.96	0.030	99.883
13	2.70	0.000	0.000	34	35.03	5.843	32.011	55	454.69	0.306	98.342	76	5901.02	0.027	99.911
14	3.05	0.000	0.000	35	39.58	6.124	38.135	56	513.71	0.239	98.581	77	6667.10	0.025	99.936
15	3.45	0.000	0.000	36	44.72	6.282	44.388	57	580.41	0.188	98.769	78	7532.65	0.023	99.959
16	3.89	0.000	0.000	37	50.53	6.229	50.617	58	655.76	0.150	98.919	79	8510.56	0.021	99.981
17	4.40	0.000	0.000	38	57.09	6.053	56.679	59	740.89	0.121	99.040	80	9615.42	0.019	100.000
18	4.97	0.000	0.000	39	64.50	5.772	62.452	60	837.07	0.101	99.141	81	10863.72	0.000	100.000
19	5.61	0.000	0.000	40	72.87	5.362	67.833	61	945.74	0.085	99.226				
20	6.34	0.000	0.000	41	82.33	4.918	72.752	62	1068.52	0.074	99.301				
21	7.17	0.000	0.000	42	93.02	4.411	77.162	63	1207.24	0.066	99.367				

