



Bruna Arnold Puhl

**SÍNTESE DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO A
PARTIR DO ÓLEO DE SOJA VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

Horizontina - RS

2021

Bruna Arnold Puhl

SÍNTESE DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Trabalho Final de Curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química na Faculdade Horizontina, sob a orientação da professora Janice Zulma Francesquett, Dra.

Horizontina - RS

2021

**FAHOR - FACULDADE HORIZONTALINA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova o trabalho final de curso

**SÍNTESE DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO A
PARTIR DO ÓLEO DE SOJA VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA**

**Elaborada por:
Bruna Arnold Puhl**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Química

Aprovado em: dd/mm/20aa
Pela Comissão Examinadora

Janice Zulma Francesquett, Dra.
Presidente da Comissão Examinadora - Orientador

Geovane Webler, Dr.
FAHOR – Faculdade Horizontina

Darciane Eliete Kerkhoff, Me.
FAHOR – Faculdade Horizontina

**Horizontina - RS
2021**

Agradeço a minha família, que sempre esteve presente e me ofereceu apoio nesta trajetória. Em especial, aos meus pais, Elaine e Egon e ao meu irmão Igor, que são minha força e meu refúgio; ao meu avô Hilário, que sempre torceu pelo meu sucesso e apoiou minha caminhada; aos meus avós Jacinta e Guido, pelo carinho e motivação.

Agradeço também, aos meus mestres, pelo conhecimento compartilhado e pela ajuda prestada.

O meu agradecimento especial, a minha orientadora Janice Zulma Francesquett, que sempre esteve disposta a ajudar-me, conduzindo-me e me fortalecendo nos momentos difíceis.

Agradeço ainda, a todos que de alguma forma contribuíram e torceram por mim.

“Os cientistas estudam o mundo como ele é; os engenheiros criam um mundo como ele nunca existiu”.

(Theodore von Karman)

RESUMO

Com o aumento da demanda energética mundial, em sua maior parte, oriunda de fontes não renováveis, surge cada vez mais a necessidade de se desenvolver novas fontes de energias alternativas. Assim, o biodiesel surge como opção em relação ao petróleo e seus derivados. Deste modo, o presente trabalho tem como objetivo realizar a síntese de biodiesel em escala laboratorial através da reação de transesterificação. A mesma foi realizada com o óleo de soja comercial, na presença do catalisador homogêneo hidróxido de potássio (KOH) e do catalisador heterogêneo óxido de cálcio (CaO) oriundo da casca de ovos e comercializado. Além disso, visando avaliar a qualidade do biodiesel, realizou-se algumas análises físico-químicas, como: viscosidade cinemática, índice de acidez, densidade e aspecto. Como resultados observou-se que todos os parâmetros dos biodieseis permaneceram dentro dos padrões de qualidade, estabelecido pela ANP.(Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Porém o biodiesel produzido via catálise heterogênea com o óxido de cálcio comercializado emulsificou. Já a reação de transesterificação via catálise heterogênea com o óxido de cálcio proveniente da casca de ovos, apresentou resultados mais satisfatórios que a catálise homogênea, bem como, um rendimento de 88%, enquanto a catálise homogênea apresentou um rendimento de 75%.

Palavras-chave: Biodiesel. Transesterificação. Catálise Homogênea. Catálise Heterogênea.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reação de síntese do biodiesel	13
Figura 2 – Composição química dos óleos e gorduras	16
Figura 3 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel via transesterificação	17
Figura 4 – Esterificação catalisada por ácido	19
Figura 5 – Distribuição de culturas por região do Brasil	23
Figura 6 – Fluxograma do preparo do catalisador óxido de cálcio (CaO)	30
Figura 7 – Fluxograma da síntese do biodiesel via catálise heterogênea com CaO.	31
Figura 8 – Fluxograma da síntese do biodiesel via catálise homogênea com KOH..	32
Figura 9 – Comparação do antes x depois da calcinação da casca de ovo	37
Figura 10 – Ensaio de basicidade com o indicador fenolftaleína.....	38
Figura 11 – Catalisador Óxido de Cálcio (CaO)	38
Figura 12 – Síntese do biodiesel via catálise homogênea com o hidróxido de potássio (KOH)	39
Figura 13 – Síntese do biodiesel via catálise heterogênea com o óxido de cálcio (casca de ovo)	40
Figura 14 – Reação de transesterificação via catálise heterogênea com o óxido de cálcio comercializado	42
Figura 15 – Produto obtido através da reação de transesterificação utilizando CaO comercializado	43
Figura 16 – Análise do índice de acidez de uma amostra do biodiesel produzido	45
Figura 17 – Análise do aspecto do biodiesel por catálise homogênea e heterogênea	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de metodologias para síntese de biodiesel através da reação de transesterificação via catálise homogênea.....	18
Tabela 2 – Padrões de qualidade do biodiesel.....	26
Tabela 3 – Análises físico-químicas de aspecto, densidade, viscosidade e índice de acidez do óleo de soja comercial	36
Tabela 4 – Volume de biodiesel produzido em (mL) e rendimento médio em (%)	41
Tabela 5 – Reação de transesterificação via catálise heterogênea e catálise homogênea	41
Tabela 6 – Análises físico-químicas dos biodieseis	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	TEMA	9
1.2	DELIMITAÇÃO DO TEMA	10
1.3	PROBLEMA DE PESQUISA	10
1.4	HIPÓTESES	11
1.5	JUSTIFICATIVA	11
1.6	OBJETIVOS	12
1.6.1	Objetivo Geral	12
1.6.2	Objetivos Específicos	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1	BIODIESEL	13
2.1.1	O contexto histórico dos biocombustíveis	14
2.2	PRODUÇÃO DE BIODIESEL	16
2.2.1	Transesterificação	17
2.2.2	Esterificação	19
2.2.3	Processo por via enzimática	19
2.2.4	Catalisadores para a reação de transesterificação	20
2.2.5	MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	22
2.2.6	MÉTODOS ANALÍTICOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO BIODIESEL	25
3	METODOLOGIA	29
3.1	MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADOS	29
3.1.1	Síntese do óxido de cálcio (CaO)	29
3.1.2	Síntese do Biodiesel via catálise heterogênea	30
3.1.3	Síntese do biodiesel via catálise homogênea	31
3.1.4	Qualidade do Biodiesel	32
3.1.5	Índice de Acidez	32
3.1.6	Viscosidade cinemática	33
3.1.7	Densidade	34
3.1.8	Aspecto	34
3.2	CÁLCULO DO RENDIMENTO	35
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	36
4.1	QUALIDADE DO ÓLEO DE SOJA COMERCIAL	36
4.1.1	Produção do catalisador óxido de cálcio (CaO)	36
4.1.2	Produção do biodiesel via catálise homogênea e heterogênea	39
4.2	QUALIDADE DO BIODIESEL	43
4.2.1	Índice de Acidez	44
4.2.2	Viscosidade	45
4.2.3	Densidade	46
4.2.4	Aspecto	46
	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

O uso de fontes alternativas de energia, que substituem total ou parcialmente os combustíveis de origens fósseis como o petróleo, tem crescido devido ao gradativo aumento da demanda por fontes de energia, pelas mudanças climáticas e pelo esgotamento de reservas de petróleo de fácil extração (LOPES; *et. al.*, 2013).

Os biocombustíveis, devido à sua origem na biomassa, são considerados como fontes energéticas de baixas emissões de CO₂ (dióxido de carbono), uma vez que o carbono liberado na queima foi capturado da atmosfera durante o crescimento do vegetal. Dessa forma, a sua produção passa a ter papel importante no contexto mundial como solução energética (SANTOS, 2013).

O biodiesel é um exemplo de combustível renovável e, para que ele seja produzido, óleos vegetais e gorduras animais são submetidos a uma reação química denominada transesterificação. Nesta reação, os óleos vegetais e gorduras animais reagem na presença de um catalisador com um álcool para produzir os alquil ésteres da mistura de ácidos graxos – encontrados no óleo vegetal ou na gordura animal (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

Segundo a ANP (2021), alguns parâmetros de qualidade devem ser investigados para que o biodiesel possa ser utilizado. A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou, devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel.

Nesse contexto, a produção de biodiesel tem se tornado cada vez mais estudada, principalmente, por ser uma fonte renovável e uma excelente alternativa para substituição do óleo diesel. Assim, o presente estudo busca avaliar a síntese do biodiesel via catálise homogênea e heterogênea, empregando dois tipos de catalisadores, possibilitando uma avaliação integrada através de análises físico-químicas.

1.1 TEMA

Síntese de biodiesel em escala laboratorial através da reação de transesterificação.

1.2 DELIMITAÇÃO DO TEMA

Este trabalho delimita-se a síntese e análise físico-química do biodiesel produzido através do índice de acidez, o aspecto, a densidade e a viscosidade.

1.3 PROBLEMA DE PESQUISA

Em todo o mundo, a escolha das principais fontes energéticas é em função do nível de desenvolvimento industrial, disponibilidade, quantidade, preço e das restrições ambientais impostas pela sociedade. O petróleo continua mantendo-se como a principal fonte de energia do planeta, liderança alcançada com o fim da Segunda Guerra Mundial. No entanto, a incorporação da energia fóssil à produção de bens e serviços pelo homem será necessariamente acompanhada da emissão de resíduos (matéria/energia) sobre o meio externo, causando uma série de impactos ambientais. Dada a estreita relação entre energia, meio ambiente e desenvolvimento, as nações deparam-se com o grande desafio de assegurar a sustentação do seu desenvolvimento, incorporando a dimensão ambiental nas tomadas de decisão acerca da produção e uso da energia.

A indústria do petróleo é uma grande consumidora de energia e água e, ao mesmo tempo, um grande gerador de poluição do ar, água e solo. Suas atividades estão associadas à produção de enormes quantidades de efluentes líquidos, à liberação de diversos gases nocivos para a atmosfera e à geração de resíduos sólidos de difícil tratamento e disposição.

Uma importante forma de contaminação do ambiente aquático refere-se à poluição por óleo, que tem como principais fontes antropogênicas o transporte de petróleo e derivados (por via marítima ou através de oleodutos) e os efluentes industriais (onde estão incluídas as refinarias). A relevância desta forma de contaminação e consequente necessidade de controle justificam a extensa regulamentação ambiental existente no contexto internacional e no contexto brasileiro (COSTA, 2003).

No que tange à poluição atmosférica, a queima de combustíveis fósseis emite para a atmosfera diversos contaminantes que produzem impactos ambientais, tanto na esfera local e regional como os de alcance global, com destaque para a chuva ácida e o aquecimento global. No caso da chuva ácida, os principais responsáveis são os óxidos de enxofre e de nitrogênio.

Entretanto, dentre as alternativas apontadas para a mitigação do problema, tem recebido especial atenção o uso de biocombustíveis líquidos em substituição aos derivados de petróleo, nomeadamente o biodiesel e o etanol.

Com base no exposto, o problema de pesquisa caracteriza-se com a seguinte pergunta: Aplicar a reação de transesterificação a partir do óleo de soja comercializado utilizando catalisadores homogêneos e heterogêneos é promissor?

1.4 HIPÓTESES

Segundo Gil (2002, p. 35), “hipótese é a proposição testável que pode vir a ser a solução do problema”, ou seja, é sugerir possíveis soluções para o problema de pesquisa em questão. Desta forma, após exposto o problema, apresenta-se as seguintes propostas para resolver o caso em análise:

- a) Os catalisadores heterogêneos apresentam algumas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos, pois, eles podem ser reutilizados;
- b) Além disso, a utilização de catalisadores heterogêneos, como o óxido de cálcio, tem se mostrado essencial para a promoção da valorização do resíduo produzido;

1.5 JUSTIFICATIVA

A adoção de um programa de incentivo ao uso de biodiesel se constitui um destacado instrumento de mitigação das mudanças climáticas, bem como uma alternativa a ser usada pelo planejamento energético no que se refere à garantia do abastecimento e à promoção de efeitos socioeconômicos. A partir do exposto, em que notadamente o diesel apresenta um papel de enorme destaque no Brasil, o biodiesel se configura como uma importante oportunidade para assegurar a oferta interna de energia, ao servir de insumo de complementação e de substituição do diesel mineral.

Neste contexto, o uso de biocombustíveis pela frota de veículos agrega o benefício da melhoria da qualidade do ar, principalmente nas grandes metrópoles. Tanto a utilização do biocombustível quanto o uso de misturas adicionadas aos derivados de petróleo em qualquer teor proporcionam a redução de alguns poluentes atmosféricos, como monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado.

Outra vantagem ambiental associada aos biocombustíveis é que estes são menos tóxicos do que os derivados de petróleo e sua produção pode, em alguns casos, representar uma oportunidade de aproveitamento de resíduos, como é o caso do biodiesel de óleo de fritura, gordura animal, borra de ácidos graxos e esgoto.

Tendo em vista os benefícios já apontados, o presente trabalho, propõe-se a síntese de biodiesel em escala laboratorial, através da reação de transesterificação, via catálise básica através de um catalisador homogêneo e um catalisador heterogêneo.

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a síntese de biodiesel em escala laboratorial através da reação de transesterificação.

1.6.2 Objetivos Específicos

- a) Realizar a síntese do biodiesel através da catálise homogênea;
- b) Realizar a síntese do biodiesel através da catálise heterogênea;
- c) Analisar e comparar o biodiesel produzido através de análises físico-químicas.

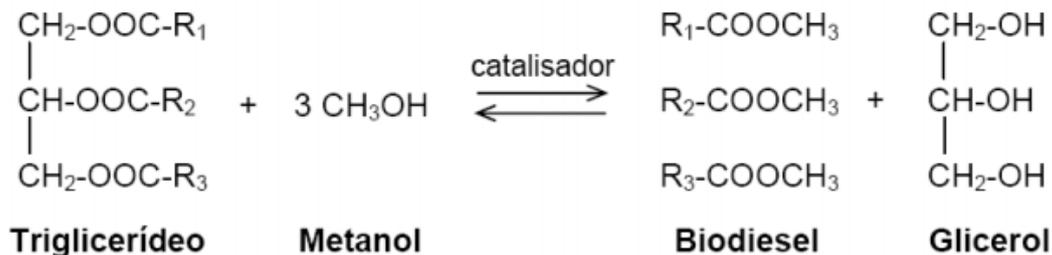
2 REVISÃO DA LITERATURA

O referencial teórico apresentará todo o embasamento, bem como as definições específicas sobre a síntese de biodiesel estudada no presente trabalho.

2.1 BIODIESEL

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triglicerídeos com etanol ou metanol na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT; SERCHELI; VARGAS, 2003). Na figura 1, é possível visualizar o processo de síntese do biodiesel.

Figura 1 – Reação de síntese do biodiesel



Fonte: SOARES, *et. al.*, 2012, p. 35

Um dos benefícios do biodiesel é o uso de matérias-primas renováveis utilizadas em sua produção - diferentemente do que ocorre com o diesel, gasolina e outros derivados do petróleo (MELO, 2012). Atualmente, existe uma enorme procura pelo uso e progresso de insumos e fontes energéticas renováveis e menos poluentes, impulsionadas pelo risco de diminuição de reservas de fontes não renováveis como o petróleo, além de seus impactos no ambiente e as mudanças climáticas resultantes (LOPES; *et. al.*, 2013).

Em analogia com o diesel, existe uma redução de 72% na emissão de gases do efeito estufa com a produção e uso do biodiesel, além de redução de 20% na emissão de materiais particulados e monóxido de carbono (CO), gás bastante tóxico que pode ocasionar à morte em altas concentrações (ABIOVE, 2018).

Entre as inúmeras fontes renováveis de energia capazes de substituir os combustíveis fósseis na matriz energética mundial, o biodiesel mostra-se como uma alternativa bastante factível para o suprimento do diesel mineral. Principal derivado de petróleo consumido mundialmente, este combustível possui uma participação ainda mais relevante no Brasil (COSTA, 2017).

Do ponto de vista econômico, a viabilidade do biodiesel está relacionada com o estabelecimento de um equilíbrio favorável na balança comercial brasileira, visto que o diesel é o derivado de petróleo mais consumido no Brasil, e que uma fração crescente desse produto vem sendo importada anualmente (NOGUEIRA; PIKMAN, 2002).

2.1.1 O contexto histórico dos biocombustíveis

Considerando o processo que submeteu a natureza aos princípios da vontade do homem, evidencia-se, que os sistemas energéticos disseminaram-se com base no desenvolvimento humano. Ao longo da história, os câmbios energéticos foram instruídos por privações, escassez de matéria-prima, ressalvas ao acesso às fontes, bem como, pela destruição das estruturas energéticas anteriores. Os sistemas energéticos, essenciais ao progresso da sociedade, são compreendidos como corpos que ligam a relação do homem com os recursos naturais disponíveis, englobando, portanto, toda a cadeia de produção, transformação e distribuição, além de suas consequências no sistema socioeconômico (SANTOS, 2013).

As constatações de Knothe; Van Gerpen; Krahl (2006) referente ao uso de óleos vegetais para prover benefícios para as colônias tropicais europeias, buscando torná-las independentes em aplicações fundamentais, como a geração de energia, estruturou o início da utilização de óleos vegetais, os quais também foram usados como combustíveis de emergência, dentre outras aplicações, durante a Segunda Guerra Mundial. No passado, o Brasil por exemplo, proibiu a exportação de óleo de algodão porque o mesmo poderia ser utilizado para substituir as importações de óleo diesel (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006; MARTINEZ, 1944).

Fatores como a geografia, o clima e a economia local, indicam quais óleos vegetais retratam maior interesse e melhor potencial para emprego como biodiesel. Assim, tomando outros países como exemplo, nos Estados Unidos, o óleo de soja é tido como a principal matéria-prima para a produção de biodiesel; na Europa, a

preferência recai sobre o óleo de colza (canola) e, em países tropicais, o óleo de palma é considerado prioritário (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

O biodiesel foi inserido na matriz energética nacional com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) em dezembro de 2004. (BRASIL, 2021). Em 2005, com a aprovação da Lei 11.097, foram determinados percentuais mínimos de mistura de biodiesel ao diesel fóssil. A partir de março do ano de 2021, o diesel de origem fóssil passou a ter adição obrigatória de 13% de biodiesel, porém, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) autoriza a ANP a elevar esse percentual até 15%, o que deverá ocorrer até o ano de 2023 (ANP, 2021).

Os óleos vegetais apresentam um comportamento satisfatório como combustível ou como fonte de combustíveis, no entanto, alguns aspectos precisam ser considerados, como por exemplo, a viscosidade cinemática. Em óleos vegetais, ela é cerca de uma ordem de magnitude superior à de combustíveis convencionais derivados do petróleo. Altas viscosidades ocasionam a má atomização do combustível na câmara de combustão do motor, causando sérios problemas operacionais como a ocorrência de depósitos em suas partes internas. Desde o surgimento do interesse internacional por combustíveis renováveis, a partir do final da década de 70, quatro soluções passaram a ser desenvolvidas para solucionar o problema da viscosidade de óleos vegetais: a transesterificação, a pirólise, a diluição no óleo diesel convencional derivado do petróleo, e a micro emulsificação (SCHWAB, BAGBY e FREEDMAN, 1987).

A alta viscosidade de óleos vegetais foi preliminarmente reconhecida como a maior causa para a má atomização do combustível, o que acarreta em problemas operacionais como depósitos no motor (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006; SCHMIDT, 1933; MATHOT, 1921). Ademais, aspectos atrelados à qualidade do combustível, também foram discutidos e abordados na época, sugerindo-se que quando “a acidez do combustível de origem vegetal for mantida em seu valor mínimo, nenhum resultado oposto foi visto no motor ou em seu sistema de injeção (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006; SMITH, 1942).

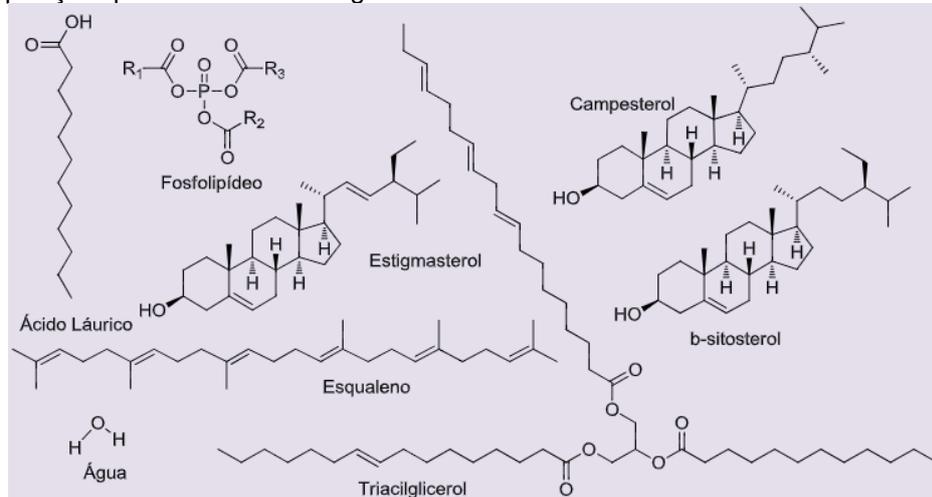
Além disso, países como a China, produziram óleo diesel, óleos lubrificantes, gasolina e querosene, os dois últimos por processos de craqueamento, a partir dos óleos de tungue e de outras matérias-primas oleaginosas (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006; CHANG, 1948; CHENG, 1945).

O craqueamento, a pirólise e outros métodos de decomposição de óleos vegetais para a produção de combustíveis de diversos tipos, apresentam estratégias que também foram muito difundidas. Frações de “gasolina”, “querosene” e “diesel” foram obtidas na China a partir do óleo de tungue (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006; CHANG 1948) e de outros tipos de óleos vegetais (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006; CHENG, 1945).

2.2 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

As principais fontes de triacilgliceróis para produção do biodiesel são os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos residuais, como os oriundos da fritura de alimentos. Os triacilgliceróis estão entre os principais componentes destes, ligado a outros componentes como ácidos graxos livres, água, esteróis, fosfolipídios e outras impurezas como produtos de reações hidrolíticas e oxidativas que geralmente, estão presentes nos óleos utilizados para o cozimento de alimentos. Alguns destes compostos são apresentados na figura 2.

Figura 2 – Composição química dos óleos e gorduras



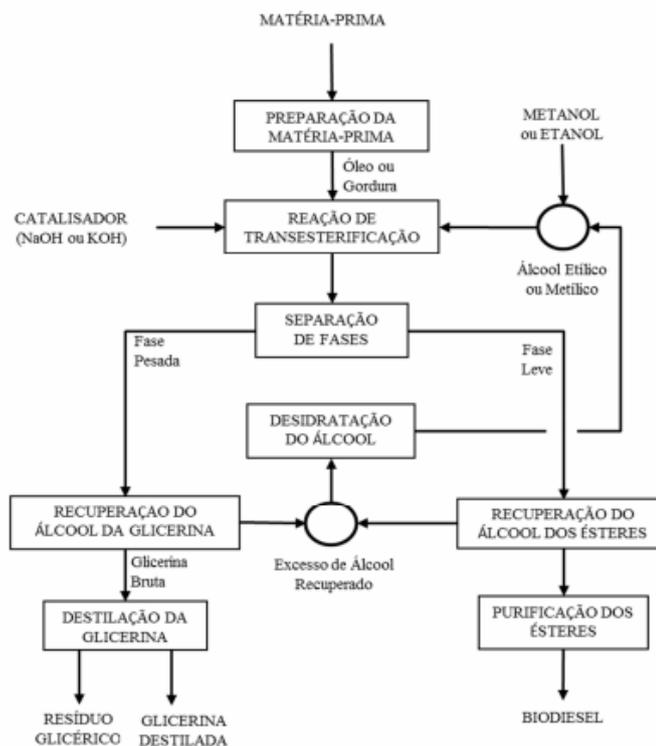
Fonte: Rabelo, 2001; Hildebrand, 1984 *apud* Ramos; et. al., 2011, p. 389

O processo utilizado usualmente para a produção de biodiesel é a transesterificação de óleos vegetais utilizando uma base de Lewis como catalisador - hidróxido de sódio ou de potássio. Este método apresenta uma reação rápida com uma cinética favorável, sendo menos corrosivo e mais eficiente. No entanto, outros métodos são utilizados para produção de biodiesel, como a esterificação e o processo por via enzimática (WEGNER, 2014).

2.2.1 Transesterificação

O principal método para produção de biodiesel é a transesterificação, conforme ilustrado na figura 3, que ilustra o processo em etapas da produção do biodiesel via transesterificação. Entre as justificativas para a escolha desta rota, destacam-se: o baixo custo dos catalisadores, as altas taxas de conversão, a rápida cinética da reação e a fácil separação dos produtos (COSTA, 2017). Segundo Geris; *et. al.* (2007), a reação de transesterificação visa remover o glicerol de um triglicerídeo, ou seja, obter um éster através de outro éster na presença de um álcool (normalmente metanol ou etanol) e empregando catalisadores básicos homogêneos, ocorrendo a transformação de triglicerídeos em ésteres alquílicos perante a troca de ácidos graxos do triglicerídeo por um grupo hidroxila proveniente de um álcool de cadeia curta, ou seja, baixo peso molecular.

Figura 3 – Fluxograma do processo de produção do biodiesel via transesterificação



Fonte: Parente, 2004, p. 18

Segundo Encarnação (2007), o primeiro passo é a preparação da matéria-prima a ser usada para desenvolver as melhores condições para a realização da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conservação. Desta forma, é preciso que a matéria-prima possua o menor índice de umidade e de acidez e para

isso, pode-se proceder com uma lavagem utilizando uma solução alcalina de hidróxido de potássio ou sódio. Na tabela 1, é possível identificar alguns métodos já utilizados para produção de biodiesel através da reação de transesterificação via catálise homogênea.

Tabela 1 – Características de metodologias para síntese de biodiesel através da reação de transesterificação via catálise homogênea

Matéria-Prima	Catalisador	Álcool	Temperatura	Tempo	Razão óleo/catalisador	Rendimento	Referência
Óleo de Soja (100 mL)	Hidróxido de Potássio (1,5 g)	Metanol (35 mL)	50°C	25 min	1/2	96 mL	(SOARES, et. al. 2012)
Óleo de Soja (100 mL)	Hidróxido de Potássio (0,35 g)	Metanol (25 mL)	60°C	60 min	1/4	30 mL	(EMBRAPA, 2021)
Óleo Residual (100 mL)	Hidróxido de Sódio (0,25 g)	Metanol (20 mL)	-	15 min	1/5	-	(PAGAIN et. al. 2017)
Óleo Residual (100 mL)	Hidróxido de Sódio (0,50 g)	Etanol (40 mL)	-	20 min	2/5	-	(PAGAIN et. al. 2017)

Adaptado: *Quantidades ajustadas para comparação

Fonte: Autor, 2021

A reação de transesterificação é realizada em três etapas. A primeira etapa do processo consiste em transformar o triglicerídeo em um diglicerídeo, a segunda o diglicerídeo em um monoglicerídeo, e a terceira o monoglicerídeo no glicerol, ou seja, cada etapa produz um mol de éster (WEGNER,2014).

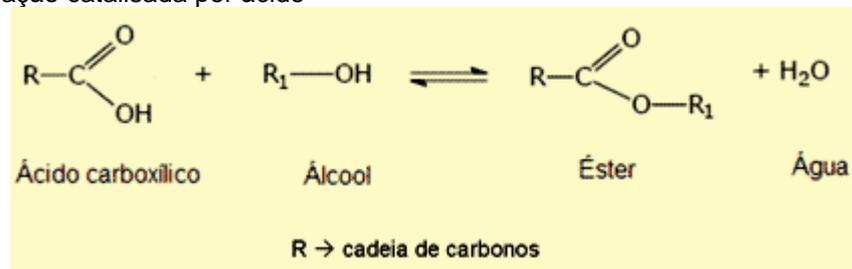
De acordo com Brieu (2009), a transesterificação ocorre na presença de um álcool simples em excesso (metanol) e um catalisador básico (hidróxido de potássio ou de sódio). A utilização do metanol em excesso dá-se para possibilitar a formação de uma fase separada do glicerol e deslocar o equilíbrio para um maior rendimento da reação na formação do biodiesel. Ademais, o metanol possui baixo custo, menor cadeia e maior polaridade, facilitando a separação dos ésteres da glicerina (ALMEIDA, 2016).

Segundo Knothe; Van Gerpen; Krahl (2006), a glicerina produzida juntamente com o biodiesel, precisa ser separada por decantação. O biodiesel produzido deve ser lavado, para que o sabão formado possa ser retirado, tornando o produto final o mais puro possível.

2.2.2 Esterificação

Ao contrário da transesterificação, que utiliza os triglicerídeos como matérias-primas, a esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo como óleos vegetais e gordura animal e um álcool (metanol, etanol, propanol e butanol), obtendo a partir dessa reação novos ésteres metílicos ou etílicos e água como produtos (Figura 4). A esterificação torna-se mais vantajosa devido à possibilidade do uso de matérias primas de baixo valor e a não formação de glicerol (ENCARNAÇÃO, 2007).

Figura 4 – Esterificação catalisada por ácido



Fonte: Solomons; Fryhle, 2015, p. 33

A reação de esterificação normalmente é de primeira ordem e muitas condições podem prejudicar sua velocidade, como a temperatura, a pureza dos reagentes e a concentração de catalisador (OLIVEIRA, 2010). Essa reação também pode ser catalisada por ácidos e é denominada de esterificação de Fischer. Normalmente esse processo acontece de forma lenta na ausência de ácidos fortes, mas se for deixada em um ácido (inorgânico) e um álcool em refluxo com uma baixa fração de ácido sulfúrico ou clorídrico concentrado ela alcança o equilíbrio rapidamente. O princípio de *Le Chatelier* demonstra que, pode-se alterar o equilíbrio deslocando a reação no sentido de formação de ésteres pelo aumento de ácidos carboxílicos ou de álcool. Esse aumento no rendimento pode ser determinado também com a remoção de água (SOLOMONS; FRYHLE, 2015).

2.2.3 Processo por via enzimática

O interesse pela transesterificação enzimática é uma alternativa promissora, visto que enzimas são catalisadores naturais encontrados em seres vivos e biodegradáveis. Elas são catalisadores biológicos que aceleram as reações químicas devido seu alto teor de especificidade por seus substratos (CARDOSO, *et. al.*, 2020).

O principal componente de todas as enzimas conhecidas é a proteína. As hidrolases (proteases, carboidrases e lipases) respondem por mais de 95% da produção total de enzimas técnicas, enquanto as proteases 70% e as carboidrases por 25%. Porém, geralmente as enzimas utilizadas são as lipases, as quais estão presentes em vários organismos – animais, plantas, fungos e bactérias. Elas possuem a função de catalisar a hidrólise de triglicerídeos aos ácidos graxos e ao glicerol (GAMBA, 2009).

A catálise enzimática possui diversas vantagens na produção de biodiesel, dentre as quais se destaca a redução de energia e de custo no tratamento de resíduos gerados no processo, além de constituir uma alternativa que não gera rejeito aquoso alcalino e possui menor produção de contaminantes, causando menor impacto ambiental (CARDOSO, *et. al.*, 2020).

2.2.4 Catalisadores para a reação de transesterificação

Os catalisadores mais utilizados são os homogêneos alcalinos, sendo mais eficientes e possibilitando altos rendimentos. Dentre estes, os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, porém, são mais sensíveis à presença de água. Os hidróxidos de sódio e de potássio, embora menos ativos, apresentam menor custo, permitindo rendimentos satisfatórios e sendo amplamente empregados (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 2003).

A reação de síntese geralmente utilizada na indústria ocorre em meio básico, o qual possui melhor rendimento e menor tempo de reação do que o meio ácido, bem como, menores problemas de corrosão dos equipamentos. O hidróxido de potássio (KOH) apresenta vantagens na etapa de separação do éster do glicerol em relação ao hidróxido de sódio (NaOH) (PARENTE, 2004).

A utilização de NaOH ou KOH como catalisadores, forma água no meio reacional, em virtude da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool para a produção do alcóxido (metóxido de sódio, no caso do metanol, ou etóxido de sódio, no caso do etanol), que atua como o verdadeiro catalisador da reação. Desta forma, a presença de água favorece a reação de saponificação, por isso, o emprego direto dos alcóxidos (oriundos da dissolução de sódio metálico no álcool, por exemplo) impede a formação de água, aprimorando o rendimento da reação (KUCEK, *et. al.* 2007).

A alcólise com catálise ácida exige condições extremas de reação e demonstra rendimentos menores em relação ao processo alcalino. Resíduos do catalisador ácido

no biodiesel podem ocasionar problemas de corrosão no motor, além de causar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas (BONDIOLI, 2004).

Muitas pesquisas vêm sendo realizadas no desenvolvimento de catalisadores heterogêneos básicos, ácidos e enzimáticos para a transesterificação de óleos e gorduras, investigando algumas vantagens como, por exemplo, a possibilidade de reutilização do catalisador e a simplificação do processo de purificação do biodiesel, pois os catalisadores heterogêneos são removidos por um simples processo de filtração, contendo desta forma, a geração de efluentes (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

2.2.4.1 Catalisadores heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos são robustos em temperaturas elevadas, isso proporciona uma série de operações e ao contrário do que ocorre com o uso de catalisadores homogêneos, utilizando os catalisadores heterogêneos, não é necessário separar ele das fases. Os catalisadores heterogêneos sólidos são separados em sete grupos: óxidos metálicos, óxidos metálicos mistos e dopados, catalisadores suportados, zeólitas, hidróxidos duplos lamelares, bases orgânicas, resinas aniônicas (CARDOSO, *et. al.*, 2020).

Essa vantagem – não é necessário separá-lo das fases -, facilita a purificação dos monoésteres alquílicos e permite a reciclagem do catalisador sólido. Além disso, auxilia na recuperação e na purificação da glicerina. Diversos sólidos têm sido propostos como catalisadores, pois o desempenho destes materiais como catalisadores está facilmente associado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (CORDEIRO, *et. al.*, 2011).

2.2.4.2 Catalisadores naturais

Para produção de biodiesel, os catalisadores mais utilizados são à base de óxido de cálcio. Dentre eles, destacam-se os derivados de materiais naturais ou residuais que, além de apresentarem vantagens inerentes à catálise heterogênea, reduzem o custo de produção do biodiesel. Geralmente, Nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou Hidróxido de Cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) é o precursor para a produção de CaO. Além disso, existem fontes naturais de cálcio que podem ser obtidas a partir de resíduos, como conchas

de ostras, resíduos de ossos de animais, cascas de caranguejos e cascas de ovos (CARDOSO, *et. al.*, 2020).

Uma das vantagens nesse processo é aumentar valor dos resíduos e solucionar os problemas associados à sua destinação inadequada. Portanto, eles podem ser reciclados como catalisadores porque são compostos principalmente de carbonato de cálcio, que é convertido em óxido de cálcio após a calcinação, e é considerado promissor (PROENÇA; *et. al.*, 2019).

A eficiência o óxido de cálcio como catalisador provem de algumas de suas características, como basicidade forte, síntese fácil, vantagens econômicas e disponíveis em recursos naturais, como na casca de ovo (BORAH; *et. al.*, 2019).

Al-Ghouti e Salih (2018) referem-se à obtenção de óxido de cálcio da casca do ovo de galinha, a partir do método de calcinação, que consiste em um tratamento térmico em elevada temperatura, onde ocorre a conversão do carbonato de cálcio (CaCO_3), componente pouco ativo, em óxido de cálcio (CaO).

2.2.5 MATÉRIA-PRIMA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O Brasil dispõe de uma grande diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba e o amendoim, além das de origem animal como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos e isso se deve ao fato, do país possuir uma grande extensão territorial. Óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes e óleos usados para cocção de alimentos (óleo de fritura) também são utilizados como matérias-primas alternativas (RAMOS; *et. al.*, 2016).

A tecnologia e o rendimento do processo de conversão na síntese do biodiesel, bem como, às variações na qualidade final do produto para fins combustíveis, estão intimamente ligadas às propriedades químicas e físicas da matéria-prima. Os custos de conversão - álcool, catalisadores e energia-, são responsáveis por cerca de 10% dos custos de produção em unidades de larga escala. Em plantas de pequeno porte, esses custos podem atingir de 25 a 40% do valor do produto final (TOMEI, 2009). Além disso, a quantidade de óleo a ser extraída também é um fator determinante para a viabilidade da matéria-prima.

Segundo a Embrapa (2021), a soja possui maior aptidão nas Regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste. No Nordeste, a vocação mais clara é a mamona, e o dendê na região Norte do país. Já o girassol, algodão, amendoim, dentre outras culturas,

também se mostram viáveis em várias regiões. A figura 5, apresenta a distribuição de culturas no território brasileiro.

Figura 5 – Distribuição de culturas por região do Brasil



Fonte: ANP, 2021

As opções para a produção de óleos vegetais são diversas, principalmente, por se tratar de um país tropical e com dimensões continentais. No entanto, o desafio é o do aproveitamento das potencialidades regionais, e isso equivale tanto para as culturas tradicionais, quanto para as culturas alternativas novas (SANTOS, 2013).

2.2.5.1 Soja

O biodiesel brasileiro, em sua maioria, é originário da soja, sendo que a segunda fonte empregada não é vegetal e sim de origem animal (gordura). A produtividade da soja, a principal cultura oleaginosa no Brasil, tem se elevado gradativamente nos últimos 20 anos, indo de uma produtividade de grãos média de 2.200 kg/ha em 2004, para 3.300 kg/ha em 2016 (CONAB, 2018). Com isso, tem-se elevado a oferta de óleo proveniente desse grão.

A soja é uma cultura leguminosa, bastante explorada devido ao seu caráter de planta oleaginosa, dado um teor médio de 18% a 20% de óleo em seus grãos (KAGAWA, 1995). O Brasil representa um dos maiores mercados de biodiesel no mundo, e o cenário mundial de políticas de incentivo e maior taxaço de impostos

sobre os combustíveis fósseis é favorável a elevação da área plantada de soja visando elevar a produção deste biocombustível (ABIOVE, 2018).

De acordo com CONAB (2017), dos 24 milhões de hectares ocupados pela cultura da soja no Brasil na safra 2010/2011, quase dois terços estão localizados nos estados de Mato Grosso, Paraná e Rio Grande do Sul. Os demais se distribuem principalmente pelos estados de Goiás, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Bahia, São Paulo, Santa Catarina e Tocantins, ocupando diferentes ambientes climáticos.

2.2.5.2 Óleos Residuais

Grande parte dos óleos vegetais é descartada incorretamente, sendo prejudicial ao meio ambiente, comprometendo a natureza com a contaminação de rios e solos. Segundo Rabelo e Ferreira (2008), o biodiesel dispõe da possibilidade de ser produzido a partir da reciclagem do óleo vegetal residual. Desta forma, é possível encontrar métodos de tratamento e destinação final desse óleo que viabilizem seu reuso, a fim de contribuir com a diminuição dos impactos ambientais e dos custos.

Além disso, os óleos residuais são normalmente mais baratos porque, ao invés de um produto primário, representam um subproduto da agroindústria animal, e também a demanda por este produto é menor do que a maioria dos óleos vegetais comuns. As gorduras animais contêm um teor de ácidos graxos (AG) saturados superior ao observado em óleos vegetais. Estes óleos, possuem um ponto de fusão relativamente alto, uma propriedade que, a baixas temperaturas, pode levar a precipitação e a um baixo desempenho do motor. Do lado positivo, o biodiesel derivado de gorduras animais, devido seu alto teor de ésteres de ácidos graxos saturados, geralmente, apresenta números de cetano superior – indica a qualidade de ignição do biodiesel -, ao observado em biodiesel derivado de óleos vegetais (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

Kunzler e Schirmann (2011) relatam que a produção de um biocombustível a partir deste resíduo traria inúmeros benefícios para todo o país, pois, além de diminuir o descarte inadequado de substâncias prejudiciais ao meio ambiente, incentivaria o crescimento da indústria brasileira, concedendo uma visão ecológica e sustentável para a sociedade.

Desde 2004, com a implementação do Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) pelo governo federal, o mercado de biocombustíveis alavancou com

força, introduzindo novos estudos que ampliam e intensificam cada vez mais os interesses da produção do biocombustível (BRASIL, 2021).

2.2.6 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO BIODIESEL

Visando garantir a qualidade do biodiesel, torna-se necessário estabelecer padrões de qualidade que objetivam fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Além disso, algumas propriedades do biodiesel estão relacionadas com as estruturas moleculares dos seus alquil ésteres constituintes, por isso, alguns parâmetros analíticos como a massa específica, a viscosidade cinemática e o índice de iodo, são adotados para controlar o desempenho do combustível (LOBÔ e PEREIRA, 2009).

Outro indicador da qualidade do óleo diesel é o NC (Número de Cetano), que mede a capacidade do combustível entrar em autocombustão quando injetado no motor. Portanto quanto maior for o índice de cetano de um combustível, melhor será a combustão desse combustível em um motor diesel. O índice de cetano para o óleo diesel mineral situa-se entre 48 a 52, já do biodiesel é 60, razão pela qual ele queima melhor em um motor diesel que o próprio diesel (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

Os critérios para o controle de qualidade do biodiesel brasileiro são exigidos pela ANP por meio da resolução nº7 de 2008. Na Europa, o padrão de qualidade do biodiesel segue os critérios exigidos pela norma EM 14214 de 2003, e nos Estados Unidos, devem estar de acordo com a norma ASTM D6751 (SILVA; *et. al.*, 2010).

Obter um biodiesel com um alto índice de pureza é fundamental, pois a presença de contaminantes pode danificar o combustível, criando depósitos no motor e obstrução dos filtros. Esses contaminantes podem estar expostos tanto na matéria-prima, quanto no álcool e catalisador, bem como no produto final. Além disso, outro fator que afeta a qualidade do biodiesel é sua estocagem, pois se realizada de maneira inadequada, favorece a absorção de umidade e oxidação, aumentando as impurezas no combustível (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006).

Desta forma, o controle de qualidade do biodiesel brasileiro deve ser realizado segundo as especificações exigidas pela ANP, em que são empregadas as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), as normas internacionais

ASTM (“*American Society for Testing and Materials*”), e as normas ISO (“*International Organization for Standardization*”) e as normas EM (“*Comité Européen de Normalisation*”) (ANP, 2021). Na tabela 2, é possível observar os padrões de algumas análises do biodiesel.

Tabela 2 – Padrões de qualidade do biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	—	Límpido e isento de impurezas	—	—
Densidade	Kg/m ³	850-900	860-900	—
Viscosidade	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Índice de Acidez	mg NaOH/g	0,50	0,5	0,5

Fonte: Adaptado LÔBO e PEREIRA, 2009

2.2.6.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade é a medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre outra, afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e, em última análise, a formação de depósito no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência de o combustível causar problemas (KNOTHE; VAN GERPEN; KRAHL, 2006). O limite estabelecido pela ANP é de 5 mm²/s (ANP, 2021).

A viscosidade é uma das propriedades de transporte mais significativas do biodiesel, pois, possui efeito direto nos coeficientes de transferência de calor e massa, afetando o desempenho do motor (CERIANI; *et. al.*, 2007). Sabe-se também que esta propriedade é altamente influenciada pela composição em metil ésteres e pela temperatura. Por esta razão, a viscosidade cinemática (ν) é utilizada como padrão regulador para biodiesel.

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Estes contaminantes podem, portanto, ser

monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40 °C (LÔBO e PEREIRA, 2009).

2.2.6.2 Índice de acidez

O índice de acidez de um óleo vegetal (ou gordura animal) corresponde à quantidade (em miligramas) de base (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra. Ela é uma variável que está intimamente relacionada com a qualidade da matéria-prima, o processamento e, principalmente, com as condições de conservação da gordura (HILL; *et. al.*, 1996). O índice de acidez é uma análise muito importante para o óleo e o biodiesel uma vez que elevada acidez dificulta a reação de produção do biodiesel, enquanto que um biodiesel ácido pode provocar corrosão do motor, ou deterioração do biocombustível. De acordo com a ANP 07/2008, o limite para o índice de acidez é de 0,5 mg NaOH/g.

2.2.6.3 Aspecto

Trata-se de uma análise preliminar, onde se procura verificar a presença de impurezas como materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra de biodiesel, que pode ser em virtude da presença de água. Na ausência destes contaminantes, o biodiesel é classificado como límpido e isento de impurezas (LÔBO; PEREIRA, 2009).

As determinações do aspecto das amostras são feitas em um recipiente com a amostra contra a luz observando a presença de impurezas e/ou água no fundo do recipiente e a coloração do produto (RODRIGUES, 2011). O julgamento do aspecto deve ser:

- I. Límpido e isento de impurezas;
- II. Límpido e com impureza;
- III. Turvo e isento de impurezas;
- IV. Turvo e com impurezas.

2.2.6.4 Densidade

Nas indústrias oleoquímicas, dados de densidade de lipídios e seus ácidos graxos são utilizados para projetar reatores para a separação ou conversão dos mesmos em seus derivados. A densidade do biodiesel como função da temperatura é

necessária para modelar processos de combustão entre outras aplicações. (BAROUTIAN; *et. al.*, 2008; VENY; *et. al.*, 2009).

Além disso, é fundamental conhecer a densidade de um combustível, pois é uma propriedade que afeta diretamente as características de desempenho do motor. Algumas características de *performance* como número de cetano e calor de combustão estão diretamente relacionadas à densidade (ALPTEKIN e CANAKCI, 2008). Altas densidades podem gerar fumaça negra e emissão excessiva de material particulado, por isso, caso ocorrer uma grande variação na densidade, a potência do motor ficará comprometida, devido a diferenças na massa de combustível injetado, isso porque, os sistemas de injeção de diesel medem o combustível em volume. (BAHADUR; BOOCOOCK; KONAR 1995). A ANP 07/08, fixa uma faixa de valores de densidade entre 850 a 900 kg m⁻³.

2.2.6.5 Rendimento da produção de Biodiesel

O rendimento da reação de transesterificação pode ser afetado por diversos fatores, como o tipo e quantidade do catalisador, temperatura e tempo de reação. Além disso, ocorrem outras reações interferentes que são ocasionadas principalmente pela água e ácidos graxos livres. Portanto, a presença de água no processo de transesterificação acarreta reações de saponificação, produzindo sabões, diminuindo o rendimento e dificultando a separação dos ésteres e glicerina bem como, a purificação dos ésteres. Assim, a presença de saponificação, sais de ácidos graxos, glicerina e outras impurezas presentes no biodiesel, provoca a formação de emulsão (AQUINO, 2012).

O alto rendimento do biodiesel depende do processo de purificação do mesmo, que auxilia na quebra das emulsões que se formam durante o processo de obtenção do biodiesel. A redução do rendimento pode ser ocasionada por arrastamento de biodiesel em emulsões desperdiçadas durante as lavagens ou pela presença de água no meio reacional (MOREIRA, 2009).

3 METODOLOGIA

Conforme Lakatos (2003), a pesquisa é um procedimento formal, com método de pensamento reflexivo, que exige um tratamento científico e constitui-se no caminho para descobrir verdades parciais ou a realidade.

A pesquisa utilizada neste trabalho classifica-se como uma pesquisa quantitativa e qualitativa, de natureza aplicada, do tipo experimental sob o ponto de vista de seus resultados. Para Fonseca (2002), a pesquisa experimental seleciona grupos de assuntos similares, submetendo-os a tratamentos diferentes, verificando as variáveis e as diferenças, pois o propósito da pesquisa experimental é aprender as relações de causa e efeito.

Nessa seção será tratado do método de pesquisa a ser utilizado no trabalho.

3.1 MÉTODOS E TÉCNICAS UTILIZADOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Química Geral da FAHOR-Faculdade Horizontina. A síntese de biodiesel foi realizada via reação de transesterificação do óleo de soja comercial, na presença do catalisador homogêneo hidróxido de potássio (KOH) e do catalisador heterogêneo óxido de cálcio (CaO).

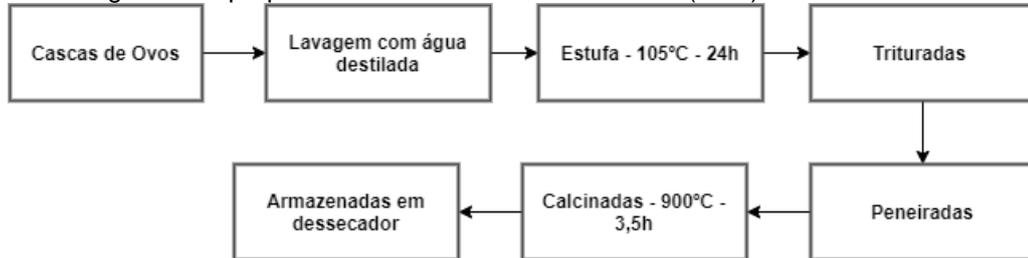
3.1.1 Síntese do óxido de cálcio (CaO)

A síntese do catalisador e do biodiesel, baseou-se na metodologia de (ESPILMA e CALGARO,2020). A Figura 6, ilustra as etapas do preparo do catalisador óxido de cálcio. Foram coletadas cascas de ovos provenientes do consumo residencial. As cascas de ovos foram submetidas a duas lavagens com água destilada para auxiliar na remoção de impurezas impregnadas. Em seguida foram colocadas em uma estufa a 105°C por 24 horas. Depois de secas, as cascas foram trituradas com o auxílio de um almofariz e um pistilo e na sequência, utilizou-se uma peneira para a obtenção de um pó fino. A amostra peneirada foi submetida a calcinação em forno mufla a 900°C por 3,5 horas. Após a calcinação, o catalisador foi armazenado em um frasco e colocado no dessecador, para evitar reação com a umidade e o ar atmosférico.

Além disso, realizou-se um ensaio de basicidade do catalisador com o objetivo de comparar a força básica da casca de ovo antes e após a calcinação, conforme

figura 6. Pesou-se 1 g de cada amostra e adicionou-se 3 gotas da solução do indicador fenolftaleína.

Figura 6 – Fluxograma do preparo do catalisador óxido de cálcio (CaO)

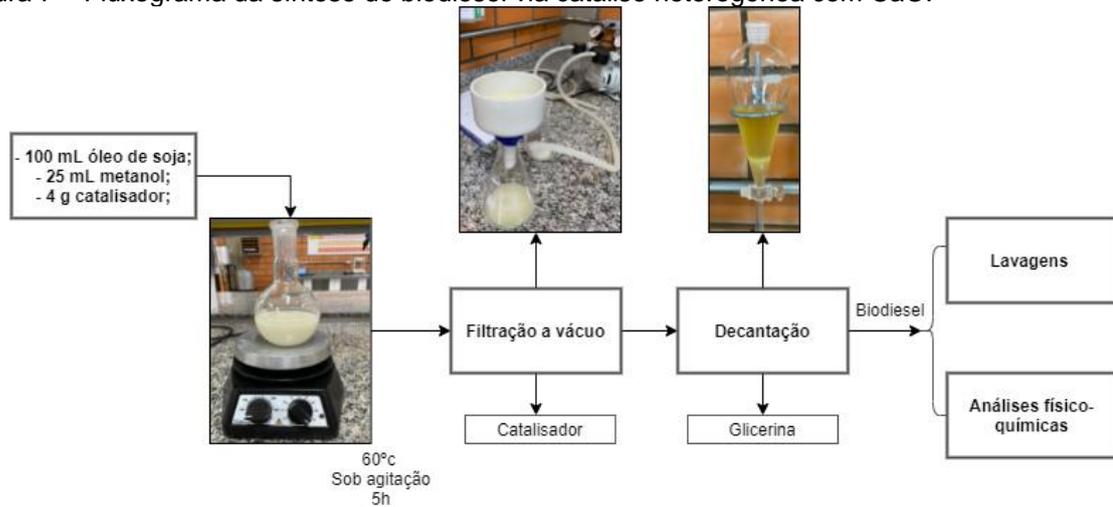


Fonte: Autor, 2021

3.1.2 Síntese do Biodiesel via catálise heterogênea

Para realizar a síntese do biodiesel, conforme ilustrado na figura 7, dissolveu-se 4 g do óxido de cálcio (CaO) em 25 mL de metanol. Adicionou-se 100 mL de óleo de soja em um balão de fundo chato de 250 mL, o qual foi aquecido em uma chapa de aquecimento, sob agitação constante. Após isso, adicionou-se o catalisador e o metanol e manteve-se o sistema sob agitação constante durante 5 horas a 60°C. A seguir, realizou-se a filtração a vácuo da mistura para remover o catalisador, desta forma, utilizou-se um kitassato de 25 mL que foi conectado a uma bomba a vácuo e colocado um funil de *Buchner* ao qual introduziu-se a mistura. Após, colocou-se a mistura (biodiesel + glicerina) em um funil de separação, onde ocorreu a separação das fases. Por fim, lavou-se a fase superior (biodiesel) adicionando-se 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 % (v/v) ao funil de separação agitando-o por 5 minutos. Posteriormente, repetiu-se o processo de lavagem utilizando 50 mL de água destilada. O mesmo procedimento foi realizado com o óxido de cálcio comercializado.

Figura 7 – Fluxograma da síntese do biodiesel via catálise heterogênea com CaO.



Fonte: Autor, 2021

3.1.3 Síntese do biodiesel via catálise homogênea

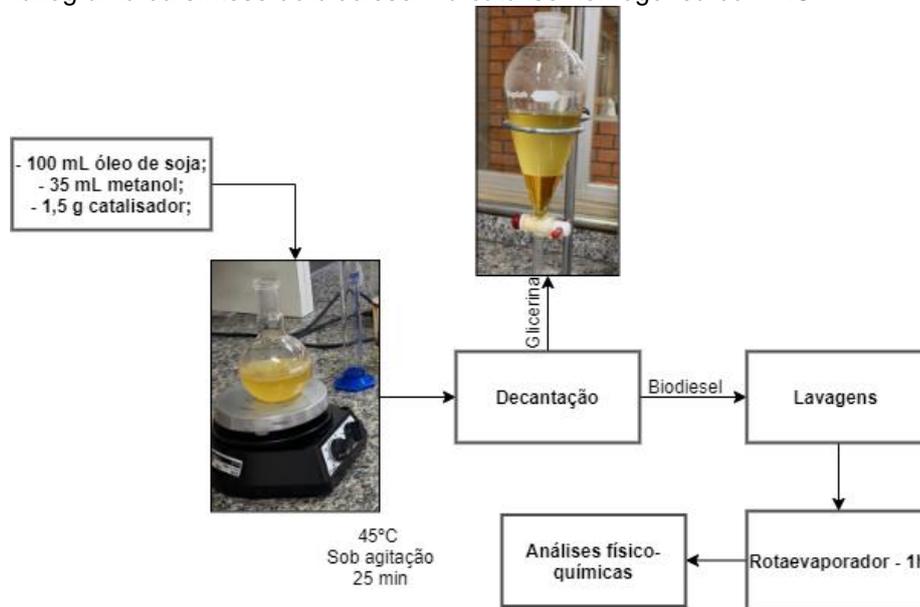
A produção de biodiesel, conforme ilustra a figura 8, foi realizada com base na metodologia de (GERIS; *et. al.* 2007). Primeiramente, realizou-se a produção do catalisador metóxido de potássio, na qual se dissolveu 1,5 g de hidróxido de potássio (KOH) em 35 mL de metanol, em agitação constante a temperatura de 45°C, até completa dissolução do KOH.

Após isso, iniciou-se a reação de transesterificação, adicionando 100 mL de óleo de soja em um balão de fundo chato de 250 mL e aquecendo-o em banho maria a 50°C, sob agitação constante. Posteriormente adicionou-se o catalisador e manteve-se o sistema por agitação constante a 45°C por 25 min.

Ao final da transesterificação, é necessário que sejam feitos processos de purificação do biodiesel, que consistem na remoção dos excessos de glicerol, álcool e demais elementos (água, sedimentos e odores) e também na neutralização dos catalisadores utilizados, por isso, após a finalização do tempo de reação, transferiu-se o produto formado para um funil de separação, onde ocorreu a separação das fases, sendo a fase mais densa composta de glicerol, catalisador e excesso de álcool separadas da fase éster (biodiesel). Desta forma, lavou-se a fase superior (biodiesel) adicionando-se 50 mL de solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 % (v/v) ao funil de separação agitando-o por 5 minutos. Posteriormente, repetiu-se o processo de lavagem utilizando 50 mL de água destilada.

O pH da última lavagem precisa ficar neutro, para garantir a completa remoção do catalisador básico. Por fim, para remover resquícios do mesmo, transferiu-se o biodiesel produzido para um rotaevaporador, durante 1 hora.

Figura 8 – Fluxograma da síntese do biodiesel via catálise homogênea com KOH



Fonte: Autor, 2021

3.1.4 Qualidade do Biodiesel

Visando avaliar a qualidade do biodiesel, de acordo com os padrões vigentes, realizou-se a aplicação de métodos analíticos como: viscosidade cinemática, índice de acidez, densidade e aspecto. Estes parâmetros estão associados a características químicas do combustível e a partir deles, obteve-se informações importantes a respeito da qualidade do biodiesel. Além disso, realizou-se também, a mesma análise com o óleo de soja comercial utilizado, para criar melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação.

3.1.5 Índice de Acidez

Primeiramente realizou-se o cálculo, conforme a equação (1), para saber quantas gramas são necessárias para o preparo de 250 mL da solução NaOH 0,1 mol L⁻¹.

$$M = \frac{m}{MM.v} = 0,1 = \frac{m}{39,99.0,25} \quad m = 1g \quad (1)$$

Em que:

M: massa molar (g/mol);

m: massa (g);

MM: massa molecular (u);

v: volume (mL);

Pesou-se 1,0052 g de Hidróxido de Sódio em um béquer de 100 mL com o auxílio de uma espátula, o soluto foi dissolvido com aproximadamente 60 mL de água deionizada. Transferiu-se à solução para um balão volumétrico de 250 mL, com o auxílio de um funil e um bastão de vidro. O béquer foi lavado duas vezes com água deionizada, adicionando o mesmo também no recipiente. E por último completou-se o volume do balão, até o menisco, agitando-o.

O índice de acidez foi determinado com base no método ASTM D 664. Para o preparo da amostra, pesou-se 2,0 g de óleo de soja em um erlenmeyer de 125 mL, em seguida adicionou-se 25 mL da solução neutra de éter etílico mais álcool etílico na proporção, em volume 2:1. Adicionou-se à solução, duas gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução hidróxido de sódio 0,1 M até o aparecimento de coloração rósea (a coloração deve persistir por no mínimo 30 segundos para que seja considerado o fim da titulação). Ao final da mesma, anotou-se o volume de base gasto na titulação (V). Todas as análises foram realizadas em triplicata. O índice de acidez (IA) foi calculado de acordo com a equação (2):

$$IA = \frac{V \times f \times 40,01}{P} \quad (2)$$

Em que:

V = volume em mL de NaOH gasto na titulação;

f = fator de correção da solução NaOH;

P = massa em gramas da amostra;

40,01 = equivalente grama de NaOH (solução 0,1 mol L⁻¹).

3.1.6 Viscosidade cinemática

Antes de iniciar a análise, realizou-se a limpeza da bureta, verificando se a mesma estava perfeitamente limpa e em boas condições. Encheu-se a bureta com água de forma a molhar a bureta até ao seu traço de referência, e em seguida abriu-se a torneira e deixou-se escoar toda a água, eliminando qualquer gota em excesso. Repetiu-se o procedimento três vezes.

Para determinação da viscosidade, adicionou-se na bureta 25 mL de biodiesel e colocou-se o béquer embaixo da bureta, acionando o cronômetro junto com a abertura da válvula da mesma. Parou-se o cronômetro quando o líquido escoou por completo, até a marca 0 da bureta, e anotou-se o tempo. Repetiu-se mais duas vezes o procedimento e calculou-se o tempo médio de escoamento, anotando os valores. Realizou-se a análise em triplicata e adaptou-se a, avaliando a mesma por tempo de escoamento.

3.1.7 Densidade

Primeiramente, calibrou-se a proveta utilizada, antes da determinação da densidade das soluções. Sendo assim, pesou-se a proveta vazia, depois, colocou-se a proveta em uma superfície plana e horizontal e encheu-se a com água, até o traço de referência. Após ajustar o menisco da proveta, pesou-se a mesma e registrou-se sua massa. Repetiu-se este procedimento três vezes.

Por conseguinte, para realizar a determinação da densidade, para cada solução, pesou-se na balança a proveta de 10 mL, seca, e anotou-se sua massa em gramas. Posteriormente, preencheu-se a proveta com biodiesel até o volume desejado de 10 mL e pesou-se a mesma na balança, contendo o líquido, e anotou-se a massa em gramas. Desta forma, pela razão entre a massa e o volume da proveta, foi possível determinar a densidade, conforme a equação (3). A análise foi realizada em triplicata.

$$d = \frac{m}{v} \quad (3)$$

Em que:

d = densidade em Kg/m³;

m = massa em gramas da amostra;

v = volume em mL da amostra;

3.1.8 Aspecto

A determinação do aspecto das amostras foi realizada com base na metodologia de (RODRIGUES, 2011). Colocou-se a amostra em um recipiente contra a luz, no qual se observou a presença de impurezas e/ou água no fundo do recipiente e a coloração do produto. O julgamento do aspecto baseou-se nas seguintes características:

- V. Límpido e isento de impurezas;
- VI. Límpido e com impureza;
- VII. Turvo e isento de impurezas;
- VIII. Turvo e com impurezas.

3.2 CÁLCULO DO RENDIMENTO

Para calcular o rendimento do biodiesel, utilizou-se a massa de biodiesel produzida e a massa de óleo, de acordo com a equação (4):

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa de biodiesel}}{\text{Massa de óleo}} \times 100\% \quad (4)$$

4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 QUALIDADE DO ÓLEO DE SOJA COMERCIAL

Segundo Encarnação (2007), o primeiro passo é a preparação da matéria-prima a ser utilizada para criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação. A matéria-prima utilizada em todas as reações foi o óleo de soja comercial. Os resultados obtidos pela caracterização da matéria-prima utilizada, estão apresentados na tabela 3:

Tabela 3 – Análises físico-químicas de aspecto, densidade, viscosidade e índice de acidez do óleo de soja comercial

Característica	Unidade	ANVISA Nº 481	Resultado
Aspecto	—	Límpido e isento de impurezas	Límpido e isento de impurezas
Densidade	Kg/m ³	-	9,15 x 10 ⁵
Viscosidade	s	-	23
Índice de Acidez	NaOH/g	0,60	0,40

Fonte: Autor, 2021

De acordo com ANVISA (2021) para obter-se a maior conversão de triglicerídeos em ésteres por transesterificação de óleos vegetais, a matéria-prima deve apresentar um índice de acidez inferior ou igual a 0,60 NaOH/g, portanto, o valor do índice de acidez encontrado (0,40 NaOH), para as amostras de óleo de soja comercializado foi suficiente para proceder a reação. Quanto a análise de aspecto, o mesmo apresentou-se como límpido e isento de impurezas, pois, não apresentou nenhum resquício de contaminantes.

Já para as análises de densidade e viscosidade, não há um valor estabelecido. Estes resultados demonstram que a matéria-prima utilizada nos experimentos foi apropriada para se obter um alto rendimento de ésteres na reação de transesterificação, visando que a mesma apresentou resultados de acordo com o que é estabelecido pela ANVISA (2021).

4.1.1 Produção do catalisador óxido de cálcio (CaO)

A casca de ovo *in natura* apresentou coloração ligeiramente esbranquiçada, após a calcinação, sendo possível observar essa mudança. Com o tratamento de calcinação a 900°C, houve a queima da matéria orgânica e a decomposição de CaCO₃ em CaO, pois, as partículas ficaram mais finas nas amostras calcinadas. Além disso,

o tempo adotado (3,5 horas) bem como, a temperatura de 900°C foram suficientes para decompor o carbonato de cálcio e formar o óxido de cálcio. Na figura 9, está ilustrado as amostras antes e após a calcinação.

Figura 9 – Comparação do antes x depois da calcinação da casca de ovo



Fonte: Autor, 2021

O ensaio de basicidade apresentado na figura 10, mostrou diferentes respostas com a adição do indicador fenolftaleína nas amostras de casca de ovos sem calcinação e após a calcinação. As amostras sem calcinação não apresentam alteração de cor, entretanto, nas amostras calcinadas houve mudança de cor com a adição do indicador fenolftaleína, cujo ponto de viragem ocorre em pH básico - entre 8, 2 e 10 (ROCHA; SILVA, 2021). Este ensaio comprova a mudança da natureza química, a partir da decomposição do carbonato de cálcio, e a força básica do óxido de cálcio, obtido pela calcinação. A basicidade do catalisador é uma qualidade desejada para a catálise das reações de transesterificação (VIANA; SOUSA, 2016).

Figura 10 – Ensaio de basicidade com o indicador fenolftaleína



Fonte: Autor, 2021

Na figura 11, é possível visualizar a diferença entre o óxido de cálcio produzido a partir da casca de ovo *in natura* e o óxido de cálcio comercializado. Nota-se que o óxido de cálcio oriundo da casca do ovo possui uma textura mais sólida e partículas mais grossas, ao contrário do que ocorre com o óxido de cálcio comercializado, que apresenta uma textura em pó e partículas mais finas.

Figura 11 – Catalisador Óxido de Cálcio (CaO)



Fonte: Autor, 2021

4.1.2 Produção do biodiesel via catálise homogênea e heterogênea

Na figura 12, é possível visualizar a síntese do biodiesel por catálise homogênea, a qual foi realizada em triplicata, utilizando-se 100 mL de matéria-prima (óleo de soja), 1,5 g de catalisador (hidróxido de potássio) e 35 mL de álcool (metanol), a uma temperatura de 45°C durante 25 min. Na amostra 1, obteve-se um rendimento de 76%, com 82 mL de biodiesel, na amostra 2, obteve-se um rendimento de 68% com 70 mL de biodiesel e na amostra 3, obteve-se 85 mL de biodiesel e 80% de rendimento.

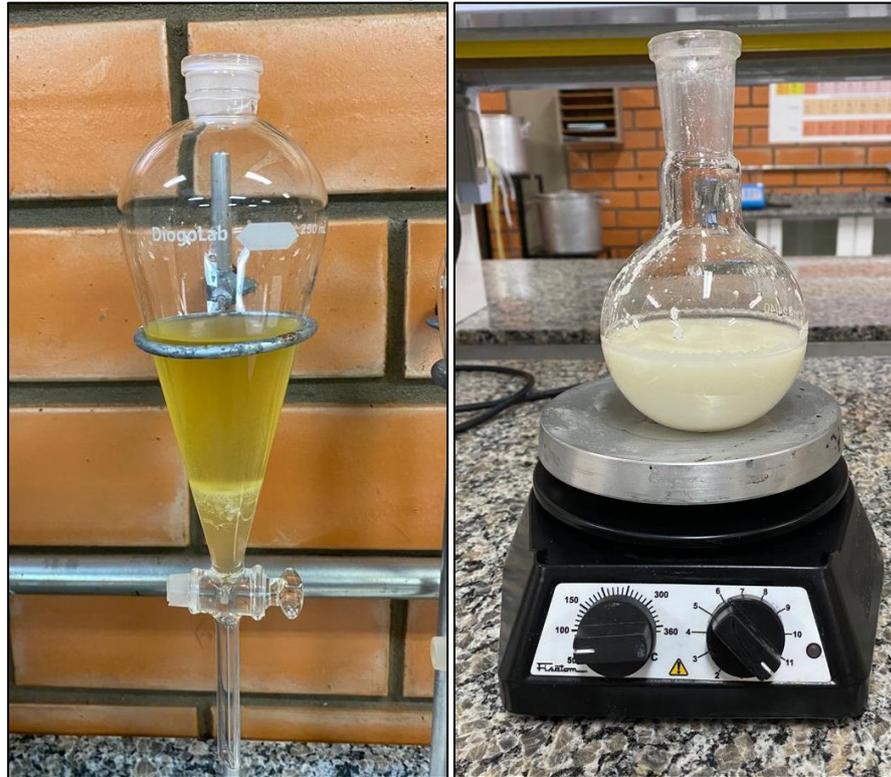
Figura 12 – Síntese do biodiesel via catálise homogênea com o hidróxido de potássio (KOH)



Fonte: Autor, 2021

O biodiesel por catálise heterogênea, conforme ilustrado na figura 13, foi transesterificado utilizando óxido de cálcio comercializado (CaO) e óxido de cálcio proveniente da casca de ovos. Utilizou-se 100 mL de matéria-prima (óleo de soja), 4 g de catalisador (óxido de cálcio) e 25 mL de álcool (metanol), a uma temperatura de 60°C, durante 5 horas. Na amostra 1, obteve-se um rendimento de 93% e 90 mL de biodiesel, na amostra 2 obteve-se 85 mL e 88% de rendimento e a amostra 3 teve 82% de rendimento e 87 mL de biodiesel.

Figura 13 – Síntese do biodiesel via catálise heterogênea com o óxido de cálcio (casca de ovo)



Fonte: Autor, 2021

Segundo SOARES; *et. al.* (2012), o rendimento da reação de transesterificação via catálise homogênea pode atingir até 86% de rendimento. Nesse estudo, a média do rendimento da catálise homogênea correspondeu a 75%, portanto, próximo do requerido na literatura. Já para a reação de transesterificação via catálise heterogênea ESPILMA e CALGARO (2020) apresentam que a mesma pode atingir até 80% de rendimento e 93 mL de biodiesel, estando próximo do valor encontrado no estudo - 88% de rendimento e 87 mL de biodiesel.

Diante desses resultados, conforme ilustrado na tabela 4, é possível verificar que a catálise heterogênea apresentou um rendimento médio superior (88%) ao da catálise homogênea (75%), este fator pode estar aliado ao fato de que na catálise heterogênea o metanol não se mistura com o catalisador sólido heterogêneo, diminuindo a etapa de purificação que ocorre na catálise homogênea com o rotaevaporador – o qual auxilia na remoção de resquícios de metanol que ainda estão presentes no biodiesel.

Tabela 4 – Volume de biodiesel produzido em (mL) e rendimento médio em (%)

Síntese	Biodiesel (mL)			Rendimento (%)			Média (%)*
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	
Catálise Homogênea	82	70	85	76*	68*	80*	75%
Catálise Heterogênea	90	85	87	93*	88*	82*	88%

*Média do rendimento (em %)

Fonte: Autor, 2021

Além disso, a catálise homogênea demorou menos tempo (duas horas) que a catálise heterogênea (cinco horas), isso pode ser explicado, porque na catálise heterogênea a adsorção química ocorre em determinados sítios da superfície, denominados sítios ativos, cuja natureza pode ser complexa, em função dos defeitos de superfície existentes no catalisador, elevando o tempo de reação. A tabela 5, apresenta os catalisadores e as matérias-primas utilizados no preparo dos biodieseis.

Tabela 5 – Reação de transesterificação via catálise heterogênea e catálise homogênea

Síntese	Óleo de Soja (mL)	Catalisador (g)			Metanol (mL)	Temperatura (°C)	Rendimento (%)			Tempo de Reação (h)
		CaO (Casca de Ovo)	KOH	CaO			Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	
Catálise Homogênea	100	-	1,5	-	35	45	76	68	80	2
Catálise Heterogênea	100	4	-	-	25	60	93	88	82	5
	100	-	-	4	25	60	--	--	--	5

-- Síntese com o CaO comercializado emulsificou

Fonte: Autor, 2021

O rendimento do biodiesel por catálise heterogênea (casca de ovo), nas três amostras, foi superior ao rendimento da catálise homogênea, o mesmo pode ser afetado por diversos fatores, como o tipo e quantidade do catalisador, temperatura e tempo de reação. Por isso, o alto rendimento do biodiesel depende do processo de purificação do mesmo, também conhecido como fase das lavagens. Durante o processo de purificação formam emulsões difíceis de quebrar, as lavagens tornam-se mais difíceis e o rendimento obtido é afetado, tornando-se mais baixo. A redução do rendimento pode ser ocasionada por arrastamento de biodiesel em emulsões desperdiçadas durante as lavagens, quer pela presença de água no meio reacional

que pode ter provocado a hidrólise dos triglicerídeos formando ácidos graxos livres que por reação com o KOH formam de sabões (MOREIRA, 2009). Por esse motivo, o biodiesel por catálise homogênea obteve rendimento mais baixo que o biodiesel por catálise heterogênea.

Na figura 14, é possível visualizar a reação de transesterificação via catálise heterogênea com o óxido de cálcio (CaO) comercializado. Utilizou-se 100 mL de matéria-prima (óleo de soja), 4 g de catalisador (óxido de cálcio) e 25 mL de álcool (metanol), a uma temperatura de 60°C, durante 5 horas.

Figura 14 – Reação de transesterificação via catálise heterogênea com o óxido de cálcio comercializado



Fonte: Autor, 2021

Porém, conforme ilustrado na figura 15, a catálise heterogênea realizada com o reagente CaO comercializado emulsificou nas três amostras, durante as lavagens e foi descartado, não sendo possível realizar as análises físico-químicas e o cálculo do rendimento das mesmas. Isso, pode ter ocorrido em virtude do tamanho da partícula do catalisador comercial (“pó fino”), que aumentou a solubilidade do mesmo no produto. Além disso, pode ter ocorrido a presença de água no processo o que por sua vez acarreta reações de saponificação, produzindo sabões. A presença de sabões diminui o rendimento e dificulta a separação dos ésteres e glicerina bem como a purificação dos ésteres. Assim, qualquer traço remanescente de saponificação, sais de ácido graxo, glicerina e outras impurezas presentes no biodiesel provoca a formação de emulsão (AQUINO, 2012).

Figura 15 – Produto obtido através da reação de transesterificação utilizando CaO comercializado



Fonte: Autor, 2021

Ao contrário da catálise homogênea, a catálise heterogênea oferece vantagens técnicas e ambientais, pois, facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais, como a casca do ovo (CaO) (CORDEIRO, *et. al.*, 2011).

4.2 QUALIDADE DO BIODIESEL

Posteriormente realizaram-se os ensaios de índice de acidez, densidade, viscosidade e aspecto para caracterização do biodiesel produzido através da catalise heterogênea e homogênea. Os resultados estão descritos na tabela 6.

Tabela 6 – Análises físico-químicas dos biodieseis

Parâmetros de Qualidade	Índice de Acidez (NaOH/g)			Viscosidade (s)			Densidade (Kg/m ³)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Catálise Homogênea	0,20*	0,10*	0,20*	10	9	10	848	875	841
	0,20*	0,10*	0,10*	9	9	11	848	876	840
	0,30*	0,10*	0,20*	10	8	9	846	875	840
Média	0,38	0,20	0,33	10	9	10	847	875	840
Catálise Heterogênea (casca de ovos)	0,05*	0,07*	0,05*	11	10	10	694	680	693
	0,05*	0,08*	0,04*	12	11	9	694	680	693
	0,05*	0,08*	0,05*	11	11	10	693	679	693
Média	0,08	0,15	0,09	11	11	10	694	680	693

*Volume gasto na titulação (em mL)

Fonte: Autor, 2021

4.2.1 Índice de Acidez

O índice de acidez, tanto nas amostras obtidas por catálise homogênea, quanto nas amostras obtidas por catálise heterogênea, permaneceram dentro do esperado, já que o valor máximo permitindo é 0,50 NaOH/g (ANP, 2021). Porém, o índice de acidez da catálise homogênea apresentou um valor mais elevado (0,38 NaOH/g) que o da catálise heterogênea (0,08 NaOH/g), isto pode ser explicado, pois acontecem reações de hidrólise e de oxidação durante a produção de biodiesel fazendo com que ocorra a produção de ácido graxo e com isso um aumento no índice de acidez. O índice de acidez é fundamental na análise do óleo de soja, pois um óleo que apresenta um elevado índice de acidez possui uma qualidade menor, pois o produto torna-se mais ácido, visto que, os ácidos graxos causam deterioração do óleo, prejudicando a qualidade do biodiesel produzido a partir do mesmo (ROSSI; *et. al.*, 2018). Na figura 16, é possível visualizar a análise do índice de acidez, cujo ponto de viragem da amostra ocorre quando a mesma fica rósea.

Figura 16 – Análise do índice de acidez de uma amostra do biodiesel produzido



Fonte: Autor, 2021

4.2.2 Viscosidade

Em relação a viscosidade observa-se que nas amostras do biodiesel proveniente da catálise heterogênea obteve-se um tempo máximo de escoamento de 11s e no biodiesel oriundo da catálise homogênea 10s, ou seja, o biodiesel proveniente da catálise heterogênea é mais viscoso que o biodiesel oriundo da catálise homogênea, estando mais concentrado. Um dos fatores que influencia no aumento da viscosidade é as mudanças de temperatura, bem como, o comprimento da cadeia carbônica e o grau de saturação. Além disso, os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, também aumentam sua viscosidade.

A reação de transesterificação diminui a viscosidade do éster mantendo algumas propriedades importantes como o número de cetano, por isso, a redução da viscosidade é a principal justificativa da reação de transesterificação em óleos vegetais (BART, PALMERI e CAVALLARO, 2010). Isto pode ser constatado através da análise de viscosidade realizada com a matéria-prima utilizada - óleo de soja comercial -, e com os biodieseis produzidos, pois, antes da reação de transesterificação, a viscosidade do óleo de soja comercial era de 23s e após a reação de transesterificação via catálise homogênea foi de 10s,9s e 10s e após a reação de

transesterificação via catálise heterogênea foi de 11s,11s, e 10s, ou seja, antes das mesmas ele apresentou-se mais viscoso.

4.2.3 Densidade

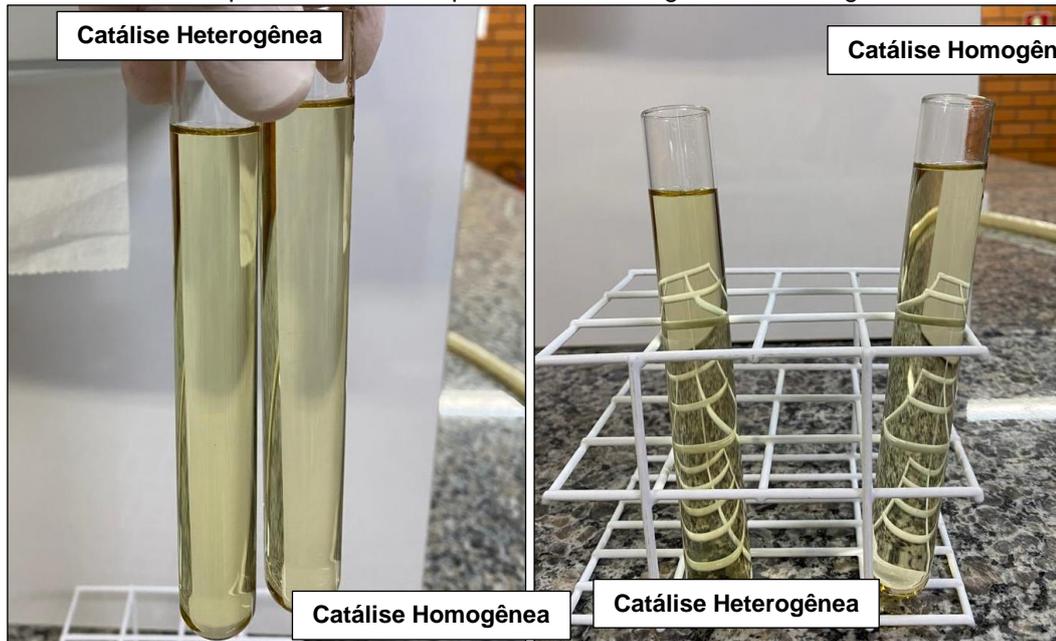
Comparando os valores obtidos da densidade, e o valor de referência de acordo com a norma estabelecida pela ANP, observa-se que todas as amostras de biodieseis se enquadram, já que a faixa de valor requerida para densidade é de 850-900 Kg/m³. O valor médio encontrado para densidade da catálise homogênea foi de 875 Kg/m³, sendo maior que o valor da densidade da catálise heterogênea, que foi de 694 Kg/m³, ficando abaixo do valor requerido. Segundo (LÔBO e PEREIRA, 2009), quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquíéster, maior será a densidade, além disso, a presença de impurezas também influencia na densidade do biodiesel, como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes.

Na metodologia apresentada por ESPILMA e CALGARO (2020), o valor encontrado para a densidade da catálise heterogênea com o óxido de cálcio proveniente da casca de ovos, foi de 870 Kg/m³, superior ao valor visto (694 Kg/m³). Já o valor da densidade para a reação de transesterificação via catálise homogênea com o KOH, foi de 886 Kg/m³ de acordo com a metodologia desenvolvida por ROSSI; *et. al.* (2018), também superior ao valor encontrado (875 Kg/m³).

4.2.4 Aspecto

Na análise de aspecto as amostras foram classificadas como límpido e isento de impurezas, pois, não identificou-se materiais em suspensão, sedimentos ou mesmo turvação na amostra dos biodieseis, conforme apresentado na figura 17.

Figura 17 – Análise do aspecto do biodiesel por catálise homogênea e heterogênea



Fonte: Autor, 2021

De acordo com os resultados apresentados, os dois biodieseis estão dentro dos padrões de qualidade estabelecido pela ANP. Porém, o biodiesel produzido através da catálise heterogênea, apresentou um resultado mais satisfatório. Isso pode ser explicado, porque a catálise homogênea produz uma grande quantidade de resíduos, como a glicerina e a água de lavagem, ao contrário da catálise heterogênea, a qual permite a reciclagem do catalisador sólido e minimiza a geração de resíduos.

Além disso, ao realizar as análises físico-químicas, nota-se que, os valores do índice de acidez da catálise homogênea (0,38 NaOH/g; 0,20 NaOH/g e 0,33 NaOH/g) bem como, os valores da densidade (847 Kg/m³; 875 Kg/m³ e 840 Kg/m³) são superiores aos valores do índice de acidez (0,08 NaOH/g; 0,15 NaOH/g e 0,09 NaOH/g) e aos valores da densidade (694 Kg/m³; 680 Kg/m³ e 693 Kg/m³) encontrados na catálise heterogênea.

Ademais, a reação de transesterificação via catálise heterogênea apresentou um rendimento (88%) superior ao da reação de transesterificação via catálise homogênea (75%).

CONCLUSÃO

No processo de síntese do biodiesel, buscou-se avaliar o processo de transesterificação empregando a catálise homogênea e a catálise heterogênea. Portanto, através das análises físico-químicas tanto para o óleo de soja comercial quanto para os biodieseis produzidos, foi possível verificar que as amostras encontram-se dentro do especificado pela normativa da ANP, no entanto, as análises físico-químicas realizadas na reação de transesterificação via catálise heterogênea, proveniente da casca de ovos, demonstraram resultados mais satisfatórios que a catálise homogênea. Ademais, a catálise heterogênea obteve um rendimento superior (88%) ao da catálise homogênea (75%).

Aliado a isso, os catalisadores homogêneos apresentam algumas desvantagens em relação aos catalisadores heterogêneos, pois, eles não podem ser reutilizados ou regenerados, uma vez que o catalisador não é consumido na reação, a separação entre o catalisador e os produtos (biodiesel e glicerina) torna-se muito mais difícil e demorado, ao contrário dos catalisadores heterogêneos que podem ser reutilizados.

Além disso, outra vantagem da utilização do óxido de cálcio ocorre pela grande disponibilidade deste óxido, proveniente da calcinação do carbonato de cálcio. A busca por novos compostos oriundos de materiais residuais como a casca do ovo tem se mostrado essencial para a promoção da valoração do resíduo produzido, possibilitando a minimização de impactos ambientais.

REFERÊNCIAS

- ABIOVE. **Importância econômica e social**. 2018. Disponível em: <http://www.abiove.org.br/site/index.php?page=importancia-economica-e-social&area=NC0yLTI> . Acesso em: 4 ago. 2021.
- AL-GHOUTI, M.A.; SALIH, N. R. Application of eggshell wastes for boron remediation from water. **Journal of Molecular Liquids**, n. 256, p. 599–610, 2018.
- ALMEIDA, Thaís dos Santos. **Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-manso por metanólise e etanólise empregando diversos catalisadores**. 2016. 106 f. Pós-Graduação (Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2016.
- ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. Determination of the density and the viscosities of biodiesel– diesel fuel blends. **Renewable Energy**, v. 33, p. 2623–2630, 2008.
- ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Biodiesel – introdução**. 2021. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em: 5 mar. 2021.
- ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). **Instrução normativa - in nº 87, de 15 de março de 2021**. 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-87-de-15-de-marco-de-2021-309008143> . Acesso em: 18 out. 2021.
- AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. 2012. Tese de doutorado em Engenharia. Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. 2012.
- BAHADUR, N. P., BOOCOOCK, D. G. B., KONAR, S. K. Liquid Hydrocarbons from Catalytic Pyrolysis of Sewage Sludge Lipid and Canola Oil: Evaluation of Fuel Properties. **Energy & Fuels**, v. 9, p. 248-256, 1995.
- BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; RAMAN, A. A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Density of Palm Oil-Based Methyl Ester. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 877–880, 2008.
- BART, J. C. J.; PALMERI, N.; CAVALLARO, S. **Biodiesel Science and Technology: from soil to oil**. Boca Raton: CRC Press LLC, 2010.
- BONDIOLI, P. The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions. **Top. Catal.**, n. 27, p. 77, 2004.
- BORAH, M. J.; DAS, A.; DAS, V.; BHUYAN, N.; DEKA, D. Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst. **Fuel**, n. 242, p. 345–354, jan 2019.
- BRASIL. MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUARIA E ABASTECIMENTO. **PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel)**. 2021. Disponível em: https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/agricultura_familiar/biodiesel/programa-nacional-de-producao-e-uso-do-biodiesel-pnpb/ Acesso em: 8 set. 2021.

BRIEU, Thomas Pierre. **Programa nacional de produção e uso de biodiesel: um balanço da primeira fase até 2008**. 2009. 163 f. Programa de pós-graduação (Pós-graduação em energia -IEE,EP,IF, FEA)- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

CARDOSO, T. S.; SANTOS R. A.; COSTA, T. T. R.; AVIZ, E. O.; ARAÚJO J. F. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. **Braz. Ap. Sci. Rev.**, Curitiba, v. 4, n. 1, p.240-276, jan/fev 2020. Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BASR/article/viewFile/6859/7042> Acesso em: 15 set. 2021.

CERIANI, R.; GONÇALVES, C. B.; RABELO, J.; CARUSO, M. W.; CUNHA, A. C. C.; CAVALERI, F. W.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELLES, A. J. A. Group Contribution Model for Predicting Viscosity of Fatty Compounds. **J. Chem. Eng. Data**, v. 52, p. 965-972, 2007.

CHANG, C.C.; S. W. W. China's Motor Fuels from Tung Oil, **Ind. Eng. Chem.** v. 39, p. 1543-1548, 1947; **Chem. Abstr.** v. 42, n. 1037, 1948.

CHENG, F. W. China Produces Fuels from Vegetable Oils, **Chem. Metall. Eng.** p. 52-99, 1945.

CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) 2017. Acompanhamento da safra brasileira de grãos 2010/2011. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br>>. Acesso em: 25 de agosto 2021.

_____. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos**, v.5, safra 2017/18, n.10 – décimo levantamento, jul. 2018. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/graos/boletim-da-safra-de-graos/item/download/21088_8ca248b277426bb3974f74efa00abab6>. Acesso em: 28 mar. 2021.

CORDEIRO, Claudiney S.; SILVA, Fabiano R.; WYPYCH Fernando; RAMOS, Luiz P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quim. Nova**, vol. 34, n. 3, p. 477-486, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/6SJ5B5tn79sgbkjZ9RZdZ3m/?lang=pt&format=pdf>. Acesso em: 16 set. 2021.

COSTA, A. O. **Poluição por óleo na Baía de Guanabara: O caso do complexo industrial REDUC-DTSE**. Dissertação de Mestrado, Programa de Planejamento Energético, Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2003.

_____. **A Inserção do Biodiesel na Matriz Energética Nacional: aspectos socioeconômicos, ambientais e institucionais/** Angela Oliveira da Costa – Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2017.

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Transesterificação e Hidroesterificação, Uma Avaliação Econômica**. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

ESPILMA, Karen B.; CALGARO Camila O. **Avaliação da aplicação do óxido de cálcio obtido de cascas de ovos como catalisador heterogêneo na produção de**

biodiesel a partir de óleo residual. Pelotas: IFSUL, 2020. Disponível em: <http://jic.ifsul.edu.br/banners/388a2cf2f191cf2e23edcd74ec427ce4.pdf> . Acesso em: 21 set. 2021.

FONSECA, J. J. S. **Metodologia da pesquisa científica.** Fortaleza: UEC, 2002.

GAMBA, Muriell. **Produção de Biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico.** Porto Alegre: UFRGS, 2009. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/18402/000718412.pdf?sequence=1>. Acesso em: 15 set. 2021.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C.; AMARAL, B. A.; MAIA, I. S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de Soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. 2007. Universidade Federal da Bahia, 2007. **Química Nova**, vol. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/qn/v30n5/a53v30n5>. Acesso em: 24 ago. 2021.

GIL, Antônio Carlos. **Como elaborar projetos de pesquisa.** 4. ed. São Paulo: Atlas, 2002.

HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **PNAS**, v. 103, n.30, p. 11206-11210, jul. 2006. Disponível em: <https://www.pnas.org/content/103/30/11206>. Acesso em: 22 jun. 2021.

KAGAWA, A. **Standard table of food composition in Japan.** Tokyo: University of Nutrition for women, 1995.

KNOTHE, Gerhard. II; VAN GERPEN, Jon III; KRAHL, Jürgel. **Manual de Biodiesel.** São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

KUCEK, K.T.; OLIVEIRA, M.A.F.C.; WILHELM, H.M.; RAMOS, L.P. Ethanolysis of Refined Soybean Oil Assisted by Sodium and Potassium Hydroxides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 4, p. 385-392, abr. 2007. Disponível em: <https://aocs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1007/s11746-007-1048-2>. Acesso em: 26 ago. 2021.

KUNZLER, Andreia Alaíde; SCHIRMANN, Angélica. **Proposta de reciclagem para óleos residuais de cozinha a partir da fabricação de sabão.** 2011. 37 f. TCC (Graduação em tecnologia em gestão ambiental) – Universidade Tecnologia Federal do Paraná, Paraná, 2011. Disponível em: http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/524/1/MD_COGEA_2011_2_11.pdf . Acesso em: 26 ago. 2021.

LAKATOS, Eva Maria; MARCONI, Marina de Andrade. **Fundamentos de metodologia científica.** 5. ed. São Paulo: Atlas, 2003.

LÔBO, I. P.; PEREIRA, L. C. **Biodiesel:** parâmetros de qualidade e métodos analíticos. 2009. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010040422009000600044&script=sci_arttext. Acesso em: 27 ago. 2021.

LOPES, S. J. M.; SILVA, E. P.; MARTINS, V. L.; SOUZA, M. Produção e análise de alguns parâmetros físico-químicos do biodiesel obtido do óleo de cupuaçu. *In*: SIMPÓSIO NACIONAL DE BIOCOMBUSTÍVEIS, 6. 2013, Canoas. **Anais...** Canoas, 2013.

MARTINEZ, Vedia R. Vegetable Oils as Diesel Fuels, **Diesel Power Diesel Transp.** v. 1304, n. 22: p. 1298-1301, 1944.

MATHOT, R. E. Vegetable Oils for Internal Combustion Engines, **Engineer**, v. 139, p. 132-138, 1921; **Chem. Abstr.** v. 15, n. 3735, 1921.

MELO, P. G. **Produção e caracterização de biodieseis obtidos a partir da oleaginosa ma-caúba (Acrocomia aculeata).** 2012, 93 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17363/1/d.pdf>. Acesso em: 4 ago. 2021.

MOREIRA, A. L. V. **Produção de biodiesel a partir de gordura de frango.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, Pt. 2009.

NOGUEIRA, L. A. H.; PIKMAN, B. Biodiesel; novas perspectivas de sustentabilidade. **Conjuntura & Informação.** n. 19, 2002. Disponível em: http://www.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/doc/informe_ci. Acesso em: 27 maio 2021.

OLIVEIRA, J. F. G. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: the effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 4, p. 2581-2584, nov. 2010.

PARENTE, E. J. S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado,** Fortaleza: TecBio, 2004.

PROCESSO DE Produção do Biodiesel. Produção de EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária).[s.l.]: EMBRAPA, 2021. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=zctPLH6G7CA> .Acesso em: 2 set. 2021.

PROENÇA, Beatriz S. G., FEHRMANN, Andresa C., FILHO, Lúcio C. e BENETI, Stéphanie C. **Síntese de catalisador à base de casca de ovo aplicado à produção de biodiesel,** 2019. Disponível em: <https://rdu.unicesumar.edu.br/bitstream/123456789/3278/1/Beatriz%20De%20Souza%20Gon%C3%A7alves%20Proen%C3%A7a.pdf>. Acesso em: 16 set. 2021.

RABELO, Renata Aparecida; FERREIRA, Osmar Mendes. **Coleta seletiva de óleo de fritura para aproveitamento industrial.** 2008. 21 f. – Universidade Católica de Goiás, Departamentode Engenharia – Engenharia Ambiental. Goiânia. 2008. Disponível em: <http://www.ucg.br/ucg/prope/cpgss/ArquivosUpload/36/file/Continua/COLETA%20SELETIVA%20DE%20%20C3%93LEO%20RESIDUAL%20DE%20FRITURA%20PARA%20AP%20E2%80%A6.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2021.

RAMOS, L.P.; KOTHE, V.; OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel: Matérias-Primas,

Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Rev. Virtual Quím.**, Curitiba, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Rev. Virtual Quím.**, Curitiba, v. 3, n. 5, p. 385-405, out. 2011. Disponível em: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v3n5a04.pdf>. Acesso em: 26 ago. 2021.

ROCHA, Lilian; SILVA, Lúcia. **Volumetria Ácido-base, introdução a análise química**. 2021. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula-3-Volumetria-%c3%81cido-Base-Parte-II.pdf> . Acesso em: 25 out. 2021.

RODRIGUES, Paulo Rogério Pinto. Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel B100 e de Misturas Biodiesel/Diesel. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v.13, n 2, jul/dez 2011.

ROSSI, G. Z., BORGES, I. R., PEREGO, T. F, TOLEDO, V. D. M; FERREIRA, L. F. P. **Análise técnica da produção do biodiesel a partir do óleo de fritura residual**. São Paulo: Centro Universitário FEI, Departamento de Engenharia Química, 2018.

SANTOS, Marco A. **Fontes de energias nova e renovável**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/978-85-216-2474-5/> . Acesso em: 25 ago. 2021.

SCHMIDT, A.W., Pflanzenöle als Dieselkraftstoffe, **Tropenpflanzer**, n. 35: p.386-389, 1932; **Chem. Abstr.** n.27, v. 1735, 1933.

SILVA, N. L.; BATISTELLA, C. B.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Estudo comparativo da produção de biodiesel proveniente de diferentes matérias-primas. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XVIII, 2010, Foz do Iguaçu. **Anais...Foz do Iguaçu**: ABEQ, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. vegetable oil in a water-cooled furnace. **Appl. Thermal Eng.**,v. 23, p. 285-293, 2003.

SCHWAB, A. W.; M. O.; BAGBY, B.; FREEDMAN. Preparation and Properties of Diesel Fuels from Vegetable Oils, **Fuel**, n. 66, p. 1372-1378, 1987.

SMITH, D.H. Fuel by the Handful, **Bus and Coach**. v. 14, p.158-159, 1942.

SOARES, M. F. M.; NEU, V. C.; MACHADO, L. M. C; KAUFMANN, C. R.; COSTA, B. A. Produção de biodiesel em escala laboratorial com ferramenta de ensino interdisciplinar de engenharia focado no controle de processos industriais. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, XXXII, 2012, Caxias do Sul. **Anais...** Caxias do Sul: ENEGEP, 2012. p. 1-8. Disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2012_tn_stp_166_965_21035.pdf. Acesso em: 2 set. 2021.

SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig B. **Química orgânica**: volume 1. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. vol. 1.

TOMEI, J.; Upham, P. Argentinean soybased biodiesel: an introduction to production and impacts. **Energy Policy**, v. 37, n. 3890, 2009.

VENY, H.; BAROUTIAN, S.; AROUA, M. K.; HASAN, M.; RAMAN, A. A.; SULAIMAN, N. M. N. Density of Jatropha curcas Seed Oil and its Methyl Esters: measurement and estimations. **Int J Thermophys**, v. 30, p. 529–541, 2009.

VIANA, S. M.; SOUSA M. N. **Produção de biodiesel através de catálise heterogênea com óxido de cálcio**. São Paulo: Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Departamento de Engenharia Química, ENBEQ, 2016. Disponível em: <file:///C:/Users/bp96357/Downloads/galao-proceedings--cobeq-2016--38784.pdf>. Acesso em: 25 out. 2021.

WEGNER, Aline Celuppi. **Obtenção e caracterização de biodiesel com método “tdsp modificado” utilizando mistura de etanol/metanol**. 65 f.2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.