



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA



JEANE REGO DA SILVA

**ESTUDO DO PODER CATALÍTICO DE ÓXIDOS A BASE DE
RESÍDUOS DE CARAPAÇAS DE SURURU NA SÍNTESE DE
BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA**

Recife

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

JEANE REGO DA SILVA

**ESTUDO DO PODER CATALÍTICO DE ÓXIDOS A BASE DE
RESÍDUOS DE CARAPAÇAS DE SURURU NA SÍNTESE DE
BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito obrigatório para obtenção do título de licenciada em química.
Orientadora: Profª Dra. Claudia Cristina Cardoso da Silva.

Recife

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S586e Silva, Jeane Rego da
Estudo do poder catalítico de óxidos a base de resíduos de carapaças de sururu na síntese de biodiesel etílico e metílico a partir do óleo de fritura / Jeane Rego da Silva. - 2021.
58 f. : il.
- Orientadora: Cláudia Cristina Cardoso da Silva.
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, , Recife, 2022.
1. Biodiesel. 2. Catalise heterogênea. 3. Sururu. 4. Óleo de fritura. 5. Etanol. I. Silva, Cláudia Cristina Cardoso da, orient. II. Título

CDD

JEANE REGO DA SILVA

**ESTUDO DO PODER CATALÍTICO DE ÓXIDOS A BASE DE
RESÍDUOS DE CARAPAÇAS DE SURURU NA SÍNTESE DE
BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO A PARTIR DO ÓLEO DE FRITURA**

Monografia apresentada como requisito para obtenção do título de graduação em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Aprovada em: ___ / ___ / ___

Orientadora

Prof.^a Dra. Claudia Cristina Cardoso da Silva (UFRPE)

Examinador 1:

Prof. Dr. Cristiano Costa Bastos (UFRPE)

Examinadora 2:

Prof. Dr. José Euzebio Simões Neto (UFRPE)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu bom Deus, que durante todos esses anos se fez presente em minha vida, sempre me acompanhando em cada decisão, me dando livramento, e colocando muitos anjos no meu caminho para me ajudar durante toda essa trajetória. Se eu cheguei até aqui foi porque Deus me ajudou!

Obrigada Mainha (Silvania), por sempre me apoiar, principalmente quando eu decidi sair de suas asas, de sua proteção para trilhar meu futuro! Nesse dia que lhe dei a notícia que teria que sair de casa, lembro de sua feição triste por eu ter que ir embora, mas, em nenhum momento você me proibiu, porque sabia que eu estava indo em busca de um sonho. Essa conquista foi por você, por todo esforço que teve para sempre não deixar o que faltar dentro de casa para mim, mesmo não sobrando nada para você. Te amo, minha mainha, essa força veio de você e é para você que fui em busca de um futuro melhor.

Obrigada Vó (Elvira), por inúmeras vezes, mesmo sem eu pedir, me ajudar de diversas formas. Ao meu pai (João) que mesmo muito distante sempre me incentivou, eu lhe agradeço, senti muito sua falta em vários momentos, mas sempre o senhor estava à disposição para me ouvir e aconselhar em apenas uma ligação.

Meus tios e tias, primos e primas, agradeço por sempre me incentivarem a continuar e persistir. Em especial, Thiago.

Aos meus amigos, que eu nem consigo mensurar a importância de cada um nesses anos. Vocês me ensinaram a ver a vida de outra forma, me fizeram enxergar as coisas como elas são de verdade, me ajudaram em cada etapa do curso, foram a minha família aqui em Recife, cada um me acolheu de uma forma diferente e todas elas foram com amor, não sei se teria consigo chegar aqui se não tivesse esses anjos ao meu redor. Obrigada aos filhinhos de Lavoisier (Nick, Thiara, Reobe, Nando, Zé, Deby, Celminha, Dandan, Irina, Mary, Day, Ester, Nadyne, Hugo, Rafa e Felipe), em especial minha amiga Gaby, que me acolheu como uma irmã em sua vida, me ajudou de uma forma que nem eu sei explicar. Você faz parte dessa conquista.

Obrigada as veias fofqueiras (Joninhas, Toin, Karol, tia sem nome (Felícia) e Ronny) em especial Diego que se tornou um grande amigo, sempre ao meu lado, me ajudando, e me dando forças para seguir. Obrigada meu amigo.

Alguns outros amigos também foram surgindo ao decorrer dessa caminhada, e grandes amigos (Edu, Teo, Bia, Bea, Felipe, Vitoria e Eddie). Vocês são muito especiais, obrigada pelos risos, companheirismo e amizade. Cada um que citei é só uma parcela mínima do tanto de amigos que me acompanham e me ajudaram! Aos que não citei aqui, e que recordo de cada um, meu muito obrigada.

Dentre todos esses amigos citados, também tive o prazer de ter encontrado mais e mais amizades novas e boas, e uma delas foi o LOB que me presenteou, Daniely Monique, minha parceira de laboratório, companheira de café, de conversas sobre a vida, amiga de dança nas horas vagas dentro do LOB, obrigada por tudo minha Tico. O LOB me presenteou com outra Dani (Penélope) também, dona Danielle Assis, minha pequena do coração gigante que sempre esteve ao meu lado, e que agora nesse término de curso esteve mais ainda, mesmo distante. Obrigada por toda ajuda, por toda força que você me deu nos momentos bons e nos ruins, você foi e é incrível. Agradeço também a Roberto e Alexsandro por terem me auxiliado inicialmente no laboratório, e por todo companheirismo e amizade até os dias atuais.

Não poderia mencionar o LOB, sem antes descrever a gratidão que tenho pela pessoa que me inseriu no mundo da pesquisa, que me inseriu nesse lugar tão acolhedor, o LOB. Meu muito obrigada vai para minha querida orientadora Claudia Cardoso, que não é apenas uma orientadora, é minha amiga, e uma mãe! Me deu inúmeros conselhos e sempre esteve prestativa para o que eu precisasse, um exemplo de professora e de dedicação, muito obrigada por tudo professora.

Agradeço também a alguns professores do D.Q muito especiais para mim (Euzebio, Alex, Cristiano Bastos, Jandyson, Valberes, Rufino, Clécio, Cristiano Marcelino, Maria Elizabet, e Veronica). E também a todos os funcionários do D.Q e da UFRPE.

Meu agradecimento também vai para UFRPE, graças ao programa de assistência estudantil consegui terminar minha graduação. Ao reitor Marcelo Carneiro e a nossa ex-reitora Maria José. Muito obrigada pela dedicação com os estudantes de baixa renda.

Ao LITIEG- UFRPE pelas análises de FTIR, a UFMG pelas caracterizações de DRX e FTIR, ao CENAPESQ- UFRPE pela calcinação, ao LAC- UFPE, pela análise de umidade e doação de reagentes e vidrarias.

Ao PIBIC/CNPq/UFRPE, pelo apoio para o desenvolvimento desta pesquisa.

**Quando clamei, tu me respondeste;
deste-me força e coragem.
Salmos 138:3**

RESUMO

A busca por soluções alternativas ao consumo de petróleo vem crescendo, devido a aceleração alarmante do aquecimento global. Como alternativa, o uso da Química verde surge no intuito de reverter esse processo agressivo ao meio ambiente, e os biocombustíveis surgem como aliados. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel se mostra como alternativa na diminuição dos gases do efeito estufa. Sua produção consiste na reação de transesterificação do óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador. Em escala industrial no Brasil, o biodiesel é sintetizado a partir o óleo de soja e metanol, sob catálise do metóxido de sódio. Esses 3 parâmetros fazem por desfavorecem o caráter renovável do biodiesel uma vez que; i) o óleo de soja concorre com um alimento; ii) o metanol tem origem fóssil o que perde o sentido ao se produzir um combustível renovável; e iii) o metóxido de sódio é um catalisador homogêneo não reaproveitável e precisa ser removido com solução aquosa a fim de purificar o biodiesel, gerando um volume enorme de efluentes que, por fim, também diminui o apelo ambiental do biodiesel como um biocombustível. Tendo tudo isso em vista, esse trabalho consistiu no estudo do poder catalítico do óxido de cálcio gerado a partir de resíduos de carapaças de sururu, a fim de produzir biodiesel sob análise de diversos parâmetros; i) etanol e metanol como álcool reagente; ii) óleo neutro de soja e óleo de fritura com 2 diferentes índices de acidez como óleo de partida; e iii) diferentes tempos de reação a fim de determinar o comportamento cinético desse catalisador sob cada um desses diferentes parâmetros. Também foi feito a catálise homogênea a fim de observar seu comportamento em condições extremas e comparar esse comportamento com a catálise heterogênea. A partir de estudos dos espectros de FTIR, constatamos a alta eficiência catalítica de nosso óxido na produção do biodiesel metílico, tanto em óleo neutro como em diferentes óleos ácido de fritura. Esse sucesso de reação foi atribuído à conversão de triglicerídeo em ésteres metílicos acima de 95%. Para o caso do óleo neutro, essa eficiência foi atingida após 1 h de reação e nos demais casos com 3 a 4 h de reação. O mesmo sucesso ao se observar a eficiência catalítica de conversão do óleo de soja em biodiesel etílico foi também constatado por meio dos espectros de FTIR, mas dessa vez sem uma curva de calibração, o que nos impossibilitou uma análise quantitativa.

Palavras Chave: Biodiesel. Catalise heterogênea. Sururu. Óleo de fritura. Etanol.

ABSTRACT

The search for alternative solutions to oil consumption has been growing, due to the alarming acceleration of global warming. As an alternative, the use of green chemistry appears in order to revert this aggressive process to the environment, and biofuels appear as allies. Among biofuels, biodiesel is shown as an alternative in reducing greenhouse gases. Its production consists of the transesterification reaction of vegetable oil or animal fat with a short-chain alcohol, in the presence of a catalyst. On an industrial scale in Brazil, biodiesel is synthesized from soybean oil and methanol, under sodium methoxide catalysis. These 3 parameters do not favor the renewable character of biodiesel since; i) soy oil competes with a food; ii) methanol has a fossil origin which becomes meaningless when producing a renewable fuel; and iii) sodium methoxide is a homogeneous, non-reusable catalyst and needs to be removed with an aqueous solution in order to purify the biodiesel, generating a huge volume of effluents which, ultimately, also diminishes the environmental appeal of biodiesel as a biofuel. With all of this in mind, this work consisted of the study of the catalytic power of calcium oxide generated from the residues of shells from sururu, in order to produce biodiesel under the analysis of several parameters; i) ethanol and methanol as reagent alcohol; ii) neutral soybean oil and frying oil with 2 different acidity indices as starting oil; and iii) different reaction times in order to determine the kinetic behavior of this catalyst under each of these different parameters. Homogeneous catalysis was also performed in order to observe its behavior under extreme conditions and compare this behavior with heterogeneous catalysis. From studies of FTIR spectra, we verified the high catalytic efficiency of our oxide in the production of methyl biodiesel, both in neutral oil and in different acidic frying oils. This reaction success was attributed to the conversion of triglyceride to methyl esters above 95%. For the case of neutral oil, this efficiency was reached after 1 h of reaction and in the other cases after 3 to 4 h of reaction. The same success when observing the catalytic efficiency of converting soybean oil into ethylic biodiesel was also verified through the FTIR spectra, but this time without a calibration curve, which made a quantitative analysis impossible.

Keywords: Biodiesel. Heterogeneous catalysis. Sururu. Frying oil. Ethanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Moinho de facas, (b) peneira granulométrica 70 MESH e (c) material triturado e peneirado.	17
Figura 2: (a) Forno mufla, (b) CaCO ₃ calcinado em forno Mufla	18
Figura 3: CaCO ₃ calcinado sob vácuo	18
Figura 4: (a) Amostra calcinada, (b) Amostra identificada	19
Figura 5: (a) Catalisador ativado em álcool, (b) Alíquotas de 1 mL a casa 1h, (c) Cromatografia em camada delgada (CCD), (d) Evaporação do álcool.....	23
Figura 6: Difrátogramas dos catalisadores obtidos ao término de cada reação das Reações A, B, D, E e CaO-sururu.....	27
Figura 7: Espectro do CaO-sururu	29
Figura 8: Espectro de FTIR do catalisador usado na reação A- (CatA).....	31
Figura 9: Espectro de FTIR do catalisador usado na reação B- (CatB).....	31
Figura 10: Espectro de FTIR do catalisador usado na reação D- (CatD).....	32
Figura 11: Espectro de FTIR do catalisador usado na reação E- (CatE).....	32
Figura 12: Síntese de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras com álcool em meio catalítico.	35
Figura 13: Alíquotas analisadas a cada hora de reação nas condições da Reação A- Em cada placa, da esquerda para a direita temos o (1) óleo de partida, (2 e 3) as alíquotas removidas em seus respectivos tempos de reação e (4) o B100.....	36
Figura 14: Alíquotas analisadas a cada hora de reação nas condições da Reação B.	36
Figura 15: Alíquotas analisadas a cada hora de reação nas condições da Reação C	37
Figura 16: Alíquotas analisadas a cada hora de reação nas condições da Reação D	37
Figura 17: Alíquotas analisadas a cada horas de reação nas condições da Reação E	38
Figura 18: Alíquotas analisadas a cada horas de reação nas condições da Reação F.	39

Figura 19: Reação G (OSR + KOH + Metanol). (A) Antes da lavagem, (B) Após a lavagem ácida.....	40
Figura 20: Reação H (OFI + KOH + Metanol). (OFI: I.A= 4,2 mg KOH/g amostra). (A) Antes da lavagem, (B) Após a lavagem ácida.	40
Figura 21: Reação I (OFII + KOH + Metanol). (OFII: I.A= 7,0 mg KOH/g amostra). (A) Antes da lavagem, (B). Após a lavagem ácida.	41
Figura 22: Reação G, H e I, após lavagem com água aquecida.....	42
Figura 23: CCD do produto da reação I antes da lavagem.	43
Figura 24: Espectros completos de FTIR das amostras padrão (B0 à B100) usadas para traçar a curva de calibração	44
Figura 25: Região espectral de FTIR de interesse ampliada das amostras padrão usada para traçar a curva de calibração	45
Figura 26: Curva de calibração de conversão do óleo de soja em biodiesel metílico	47
Figura 27: Acompanhamento da conversão das reações à EMAG	48
Figura 28: Espectro de FTIR das reações por rota etílica e espectro do óleo de soja usado para comparação.....	50
Figura 29: Acompanhamento da conversão do óleo de soja ao EEAG ao acompanhar o pico em 1097 cm^{-1} . O ponto no tempo zero, se refere ao óleo de soja puro.	51
Figura 30: Acompanhamento da conversão do óleo de soja ao EEAG ao acompanhar o pico em 1118 cm^{-1} . O ponto no tempo zero, se refere ao óleo de soja puro.	52
Figura 31: Acompanhamento da conversão do óleo de soja ao EEAG ao acompanhar o pico em 1161 cm^{-1} . O ponto no tempo zero, se refere ao óleo de soja puro.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Código das amostras (Catálise heterogênea).....	22
Tabela 2: Código das amostras (Catálise homogênea).....	24
Tabela 3: códigos dos catalisados utilizados nas caracterizações	27
Tabela 4: Resultados da umidade dos óleos	33
Tabela 5: Dados obtidos: volume da solução de NaOH 0,01 mol/L gasto na titulação e IA(mg de KOH/g de amostra)) dos respectivos óleos.....	34
Tabela 6: Dados para a elaboração da curva de calibração.....	46
Tabela 7: Tipos de reações (EMAG) com diferentes condições.....	48
Tabela 8: Tipos de reações (EEAG)	49

LISTAS DE ABREVIATURAS

ANP- Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B100 – Biodiesel 100%

CaO-Sururu – Óxido de cálcio obtido pela calcinação do sururu

FTIR- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

LAC- UFPE - Laboratório do de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco

LOB – Laboratório de Óleo e Biodiesel

OF- Óleo de fritura

OSR- Óleo de soja refinado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
2.1	Biodiesel – Fundamentação histórica e conceitual	11
2.2	Óleo de Fritura.....	13
2.3	Catalisador.....	14
2.4	Álcool reagente.....	15
3	METODOLOGIA	17
3.1	OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DO CATALISADOR.....	17
3.1.1	<i>Caracterização do catalisador</i>	<i>19</i>
3.2	COLETA, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO ÓLEO.....	20
3.2.1	<i>Caracterização dos óleos</i>	<i>20</i>
3.3	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	22
3.3.1	<i>Transesterificação via Catálise Heterogênea Alcalina</i>	<i>22</i>
3.3.2	<i>Transesterificação via catálise Homogênea Alcalina</i>	<i>24</i>
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL.....	25
3.4.1	<i>FTIR.....</i>	<i>25</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	CATALISADOR - Obtenção.....	26
4.1.1	<i>Caracterização - DRX.....</i>	<i>26</i>
4.2	COLETA, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS ÓLEOS	33
4.2.1	<i>Teor de Umidade</i>	<i>33</i>
4.2.2	<i>Índice de Acidez (IA).....</i>	<i>33</i>
4.3	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	35
4.3.1	<i>Transesterificação via Catálise Heterogênea Alcalina</i>	<i>35</i>
4.3.2	<i>Transesterificação via Catálise Homogênea Alcalina</i>	<i>39</i>
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO EMAG.....	43
5	CONCLUSÃO	54

6	REFERÊNCIAS	56
---	-------------------	----

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Associação Nacional de Transporte Público (ANTP, 2016), estima-se que as emissões anuais do transporte urbano de passageiros em cidades do Brasil, com população maior que 60 mil habitantes, totalizam cerca de 1,5 milhão de toneladas de poluentes locais e 25,2 milhões de toneladas de CO₂, considerando gasolina e diesel como, respectivamente, os combustíveis de veículos leves e pesados que causam maiores prejuízos ao meio ambiente.

O biodiesel é uma alternativa aos combustíveis derivados do petróleo. De acordo com a Legislação Federal, nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, conceitua-se, no art.6, o biodiesel como “um combustível derivado de biomassa renovável para a utilização em motores de combustão interna por ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BRASIL, 2005). Sua produção consiste na reação de transesterificação do óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador.

Industrialmente falando, o catalisador comumente utilizado nesse processo é o metóxido de sódio, que apresenta natureza alcalina homogênea. Entretanto, seu uso causa grandes transtornos devido às reações paralelas de saponificação e a impossibilidade de seu reaproveitamento ao término da reação, acarretando geração de efluentes, pois necessita de etapas adicionais de lavagem do biodiesel no intuito de eliminar subprodutos e resíduos desse catalisador. A sua impossibilidade de reutilização também resulta em altos custos no processo. Buscando solução para problemas listados, propomos o uso de catalisadores heterogêneos, pois podem ser separados por um simples processo físico de centrifugação, eliminando a geração de efluentes, além de reduzir os custos de produção, tornando o preço do biodiesel competitivo em relação ao do diesel fóssil. Diante disso, propomos um catalisador heterogêneo, o óxido derivado da carapaça residual do sururu, um molusco bivalve, sendo assim renovável e reutilizável. Essa ação, além de auxiliar na produção do biodiesel, propõe uma alternativa de destino às toneladas de lixo gerado no litoral brasileiro com a pesca artesanal de crustáceos e moluscos bivalves.

Embora exista uma diversidade de matérias primas utilizadas na produção de biodiesel, como óleo de dendê, algodão, copaíba, amendoim, soja e algodão (PARENTE 2003), uma opção atraente para a produção do biodiesel são os óleos

residuais de fritura, matéria prima abundante no Brasil e no mundo. Nas grandes cidades o descarte do óleo de cozinha é um problema ambiental de grandes proporções. A consequência desse poder destrutivo se dá no sistema de tratamento de água de todas as grandes cidades do país: o descarte do óleo encarece e dificulta o tratamento, gerando ainda mais poluições ambientais. Atualmente no Brasil, a reutilização de óleo de fritura se concentra basicamente na produção de sabão e biodiesel, e, em menor proporção, nos setores de fabricação de tintas e massas de vidraceiro (NOGUEIRA; BEBER, 2009). O uso de óleo de fritura, além de gerar um biodiesel de segunda geração, se apresenta como uma alternativa ambientalmente correta e economicamente mais viável.

Por fim, um terceiro parâmetro importante a se considerar na produção do biodiesel é a escolha do álcool reagente. O metanol, álcool derivado do petróleo, é usado mundialmente na síntese do biodiesel, entretanto, o etanol vem sendo amplamente estudado como seu substituto pode ser renovável, menos tóxico e por termos no Brasil uma tecnologia avançada em sua produção.

Tendo tudo isso em vista, o presente trabalho propõe fazer um estudo cinético da síntese de biodiesel metílico e etílico a partir do óleo de soja neutro e de óleos ácidos de fritura, utilizando o catalisador heterogêneo óxido de cálcio, proveniente de carapaças residuais de sururu.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biodiesel – Fundamentação histórica e conceitual

As primeiras experiências com o uso comercial do biodiesel surgiram na Europa nos anos da Segunda Guerra Mundial, Patente belga de 1937 (RATHMANN et al., 2005). Muitos países usaram, durante a guerra, óleos de origem vegetal como fonte de combustível, pois existia a necessidade de substituição do petróleo, havendo algumas tentativas experimentais de uso do biodiesel. Com o término da Segunda Guerra Mundial em 1945 a produção e distribuição do petróleo pelo mundo se normalizaram e as pesquisas sobre a produção de biodiesel foram temporariamente abandonadas.

Enquanto isso, no Brasil os estudos acerca de combustíveis alternativos iniciaram no século XIX e XX, quando ocorreu a Exposição Mundial de Paris, e Rudolph Diesel (1858-1913) inventou o motor a combustão interna, fazendo o uso em seus ensaios de petróleo cru e óleo de amendoim (PINHO e SUAREZ, 2017). Por ser de baixo custo, esse combustível passou a ser usado largamente em motores automotivos de injeção indireta, que eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo por óleos de peixe.

Nos anos 1920 o Instituto Nacional de Tecnologia, o Instituto de Óleos do Ministério da Agricultura e o Instituto de Tecnologia Industrial de Minas Gerais testavam combustíveis alternativos e renováveis. Após anos de pesquisas, obtiveram uma experiência que havia partido da iniciativa privada, indústrias Matarazzo, em que se buscava produzir óleo a partir do grão de café, e, para lavar os grãos de forma a retirar suas impurezas, impróprias para o consumo humano, foi usado o álcool da cana de açúcar. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, em éster etílico, produto que hoje é chamado de biodiesel etílico (PARENTE, 2003).

Entre os anos de 1970 e 1980, foram iniciados diversos projetos para utilização de óleos vegetais como insumo energético, porém foram interrompidos por falta de apoio governamental, desinteresse das empresas exploradoras e diminuição dos preços do petróleo (FERREIRA et al., 2006). Com o incentivo a novas pesquisas já em 1990, surgiram as possibilidades da utilização do biodiesel, a partir do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), que teve como finalidade a

implementação de forma sustentável e econômica da produção e uso do biodiesel (FERREIRA et al., 2006).

Em seguida, foi decretada a lei nº 11097, de 13 de janeiro de 2005, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e permite à ANP promover a regulação, a contratação e a fiscalização também sobre os biocombustíveis. Assim, o biodiesel foi incorporado, de forma economicamente viável e sustentável, na matriz energética e a agência passou a se chamar Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis e passa a ter atuação reguladora, também, sobre o setor de combustíveis de fontes renováveis (TEIXEIRA; TAOUIL, 2010, p. 29).

O Biodiesel pode ser utilizado em diferentes demandas do mercado, tendo possibilidades distintas, como no mercado automotivo, em transportes aquaviários e ferroviários, e em estações estacionárias servindo como geradores de eletricidade. A Agência Nacional de Petróleo (ANP), estabelece especificações quanto ao biodiesel, tendo por legislação vigente que ele pode ser utilizado puro ou adicionado ao diesel fóssil em percentuais específicos, obrigatoriedade que surgiu em 2005, no artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, que introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo instituído a adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2) a partir de janeiro de 2008.

A evolução do uso desse combustível renovável vem aumentando em seu percentual de teor de biodiesel no diesel fóssil no Brasil: Jan/2008 – 2% (B2), Jul/2008 – 3% (B3), Jul/2009 – 4% (B4), Jan/2010 – 5% (B5), Ago/2014 – 6% (B6), Nov/2014 – 7% (B7), Mar/2017 – 8% (B8), Mar/2018 – 10% (B10), Mar/2019 – 11% (B11), Mar/2020 – 12% (B12), Mar/2021 – 13% (B13) (ANP, 2021).

O biodiesel por ser um combustível renovável pode ser obtido a partir de um processo químico denominado transesterificação, processo em que os triglicerídeos presentes nos óleos e gordura animal reagem com um álcool primário, podendo ser metanol ou etanol. Atualmente sua principal rota de obtenção é via catálise homogênea alcalina. Esta síntese gera dois produtos principais: uma mistura de ésteres e a glicerina. Essa mistura de ésteres é o que chamamos de biodiesel e sua comercialização só pode ser efetuada após passar por processos de purificação, e atender às especificações de qualidade, sendo destinado principalmente à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel).

A fim de reduzir os custos inerentes a produção do biodiesel, a busca por alternativas renováveis vem se fazendo presente mundialmente, e isto impulsionou

pesquisadores a desenvolverem produtos que sejam economicamente viáveis. Dentre as principais matérias-primas do Brasil as mais comuns são soja, milho, algodão, babaçu e palma (MIYASHIRO et al., 2013). A escolha da matéria prima é o maior responsável pelo alto custo de produção do biodiesel e por isso continua sendo um dos maiores obstáculos na sua produção (ZHANG et al., 2003).

2.2 Óleo de Fritura

Muitas vezes o óleo residual por ser uma fonte quase inexplorada, é descartado em esgotos, danificando tubulações e gerando um prejuízo ao meio ambiente de grandes proporções, devido a sua difícil solubilidade no sistema de tratamento de água de grandes cidades. Quando atingem solos e mananciais aquáticos podem ocasionar vários danos à fauna e flora do ecossistema (SANTOS; SILVA, 2016). No Brasil um pequeno percentual de óleo vegetal residual oriundo de consumo humano é destinado na produção de biodiesel, e uma maior parte na produção de sabões.

Um biocombustível advindo a partir da produção deste resíduo traz vários benefícios à sociedade, pois além de dar a ele um destino adequado, evita também o descarte inapropriado no meio ambiente e aumenta a produção de biocombustível, no caso o biodiesel. Como resultado do maior uso do biodiesel, é possível reduzir drasticamente a emissão de gases poluentes advindos de combustíveis fósseis de petróleo, contribuindo com o meio ambiente.

Os óleos de frituras residuais são largamente utilizados como matéria-prima na síntese de biodiesel em vários países, como China, Portugal, Austrália e EUA. Esses países defendem a tese de que ele pode ser uma alternativa economicamente mais viável de substituição dos combustíveis fósseis (BEJAN; SILVA, 2010).

Com relação ao uso do biodiesel de óleo residual temos um aspecto bastante favorável que consiste nas propriedades físico-químicas desses óleos, semelhantes à do diesel. Ao se utilizar óleo residual em um motor comum do ciclo diesel, é necessário submetê-lo a alguns pré-processos físicos, para se realizar a transesterificação obtendo-se a diminuição da viscosidade do óleo a aproximando a valores próximos ao do diesel convencional em outros parâmetros (DIB, 2010). Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, tendo a capacidade de reduzir em 90% as emissões de fumaça e praticamente eliminar as emissões de óxido de enxofre (LIMA, 2004).

De acordo com BOTELHO (2012), o grande desafio enfrentado pelo Brasil no setor de coleta e reciclagem de óleo de fritura residual ainda é a logística de coleta e armazenamento do resíduo. Porém, a reutilização do óleo de cozinha se mostra como alternativa de redução do custo de produção do biodiesel, além de contribuir para a solução do problema de descarte deste produto (ZHANG et al., 2003).

2.3 Catalisador

A produção industrial do biodiesel é feita em sua maior parte por catálise alcalina em meio homogêneo, na qual é utilizado alcóxidos metálicos, tendo por primeira etapa reacional a formação do catalisador metóxido de sódio ou potássio, a partir da reação entre o metanol e seu respectivo hidróxido (NaOH e KOH).

Como alternativa aos catalisadores homogêneos na síntese do biodiesel, destacam-se os catalisadores heterogêneos a base de óxidos de metais alcalino-terrosos, hidrocalcitas e zeólitas básicas (CARDOSO et al., 2020). Estudos tem sido realizados com óxido de cálcio (CaO) devido às suas vantagens econômicas, alta basicidade, baixa solubilidade em álcoois, fácil manuseio, excelente atividade físico-química, ótima atividade catalítica e facilidade de aquisição. O CaO pode ser obtido a partir do tratamento térmico de diversas fontes naturais de CaCO_3 e de resíduos de baixo custo. Esses catalisadores se destacam por poderem ser obtidos de fontes renováveis, como resíduos pesqueiros. Essa estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a recuperação do catalisador após a síntese do biodiesel e também favorece consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina.

De acordo com a literatura, existem várias fontes residuais de CaCO_3 , como ossos, cascas de ovo, carapaças de caramujos e moluscos bivalves como capiz, amêijoas, ostras, mexilhões e cascas de crustáceos como camarões e caranguejos (CARDOSO et al., 2020). Dentre todas as fontes citadas, os resíduos da pesca acabam se tornando mais promissores devido alta demanda. Ao fato de ser a indústria de processamento de pescado parte importante das comunidades rurais e costeiras em todo o mundo (CARDOSO et al., 2020). Grande parte desses resíduos é comumente descartada a céu aberto sem qualquer tratamento por muito tempo e às vezes não são tratados, tornando-se um grave problema ambiental e de saúde pública.

A catálise alcalina possui desvantagens ao se usar óleos ácidos que apresenta baixo custo, devido ao aparecimento de reações de saponificação e formação de emulsões durante o processo reacional, o que faz com que seja reduzido a eficiência desses catalisadores e um aumento na viscosidade, sendo difícil a separação dos ésteres e do glicerol. Isso se torna mais evidente ao se usar o catalisador alcalino homogêneo, não sendo comumente observado em catalisadores alcalinos heterogêneos. Como alternativa, vários sólidos têm sido propostos como catalisadores heterogêneos em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (CORDEIRO et al., 2011).

2.4 Álcool reagente

No processo de síntese de biodiesel, o álcool mais utilizado é o metanol, possuindo um papel crucial especialmente na produção de biodiesel no mercado brasileiro (ANP, 2017). A rota metílica é indicada devido a seu menor custo, maior reatividade e também por possuir sua cadeia mais curta e mais polar que o etanol, por isso tecnicamente mais viável.

A síntese metílica do biodiesel tem uma maior facilidade em seu processo, além do tempo reacional reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triglicerídeos em ésteres. Porém, existem algumas desvantagens em seu uso, tais como a sua alta toxicidade, sua origem fóssil e a necessidade de importação do metanol por parte do Brasil, acarretando a falta de auto-suficiência no país para sua produção (BRANDÃO et al., 2007).

Como alternativa ao uso do metanol, várias pesquisas estão sendo devolvidas usando o etanol, especialmente por ser um álcool de valor competitivo, e baixa toxicidade e ser renovável. Para o Brasil a utilização do etanol anidro como reagente de transesterificação se torna vantajosa, devido a sua produção em alta escala para ser misturado à gasolina, e o seu processo de obtenção, advindo da biomassa (renovável), o que faz com que sua utilização se torne independente de produtos derivados do petróleo, ao contrário do metanol que é produzido a partir da oxidação do metano, sendo associado a fontes que não são renováveis.

Apesar disso, o etanol apresenta desvantagens na produção do biodiesel, pois sua síntese agrega um custo maior de produção, além de exigir uma temperatura mais

elevada, maior tempo de reação, podendo ainda haver emulsificação durante a reação, acarretando em difícil separação do biodiesel/glicerina. Porém, mesmo tendo essas desvantagens técnicas referentes ao seu uso do etanol, o etanol ainda se torna uma opção mais atrativa do ponto de vista ambiental, visto que o Brasil é o maior produtor mundial desse álcool, e suas características tornam seu uso mais favorável, tem um valor baixo de toxicidade e advém de fontes renováveis (cana-de-açúcar).

3 METODOLOGIA

3.1 OBTENÇÃO E PROCESSAMENTO DO CATALISADOR

Os resíduos de moluscos bivalves foram coletados nas margens do Rio Capibaribe na comunidade Ilha de Deus; Recife/PE, e levados para o Laboratório de Óleo e Biodiesel (LOB). As cascas do sururu foram isoladas por meio do processo de catação manual, lavados em água corrente e depois deixadas de molho em uma mistura de água e água sanitária (10:1) por 48 h, com a finalidade de minimizar a proliferação de micro-organismos. Depois de lavadas, as cascas foram colocadas em bandejas de alumínio com medidas de 30 cm x 42 cm, secas por 1 h, a uma temperatura de 100 °C em estufa e deixadas a temperatura ambiente.

Essas cascas foram trituradas utilizando um moinho de facas multiuso - TC 631/2, fabricado pela TECNAL (Fig. 1a), disponível no Departamento de Economia Doméstica. Para tanto, despejou-se as cascas no suporte do moinho, de forma a deixar até a metade do suporte, ligou-se o moinho em velocidade mínima por 2 min, seguida de peneiração manual usando uma peneira granulométrica 70 MESH (Fig. 1b), resultando em um pó fino e acinzentado (Fig 1c). O resíduo que não passou pela peneira voltou para o moinho e acrescentou-se mais cascas para reiniciar todo processo.

Figura 1: (a) Moinho de facas, (b) peneira granulométrica 70 MESH e (c) material triturado e peneirado.

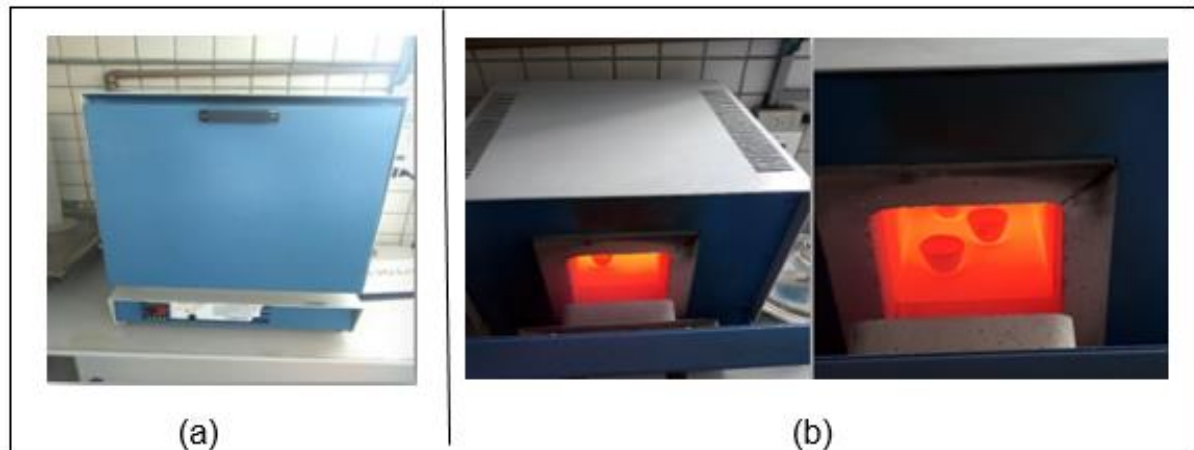


Fonte: Própria

As carapaças trituradas e peneiradas, ricas em CaCO_3 , foram calcinadas usando a mufla do CENAPESQ da UFRPE (Fig. 2a). Para tanto, pesou-se aproximadamente 15 g do peneirado em um cadinho, levou-se para a mufla, regulou-se a temperatura para 900 °C, esperou-se atingir essa temperatura (o que durou

aproximadamente 1 h) e, depois, deixou-se o cadinho na mufla por mais 3 h a mesma temperatura (Fig 2b). Utilizou-se um forno mufla modelo NT380 fabricado pela Novatecnica, com faixa de temperatura de 100 - 1100 °C (Fig. 2a).

Figura 2: (a) Forno mufla, (b) CaCO₃ calcinado em forno Mufla



Fonte: Própria

Após as 3 h a 900 °C, desligou-se a mufla, aguardou-se cerca de 10 min e abriu-se um pouco o compartimento para circulação de ar. Posteriormente esperou-se a mufla atingir uma temperatura de aproximadamente 200-300 °C, pegou-se os cadinhos com o auxílio de uma luva e pinça metálica e levou-se ao dessecador, mantendo-o sob vácuo até atingir a temperatura ambiente (Fig. 3).

Figura 3: CaCO₃ calcinado sob vácuo



Fonte: Própria

O CaO resultante na forma de um pó fino e branco foi codificado como CaO-sururu (Fig. 4a), transferido para um frasco hermeticamente fechado e rotulado a fim

de evitar seu contato com a umidade do ar para que não formasse o Ca(OH)_2 (Fig. 4b).

Figura 4: (a) Amostra calcinada, (b) Amostra identificada



Fonte: Própria

3.1.1 Caracterização do catalisador

3.1.1.1 DRX

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada no Laboratório de Mineralogia da UFRPE sendo utilizado um difratômetro Shimadzu 7000, operando com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ a uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA, com monocromador de grafite. A composição mineralógica das amostras foi analisada na forma de pó não orientado com velocidade de $2^\circ \text{ min } 2\theta$, registrando amplitude de 10° a 50° (2θ). Foi feita a caracterização dos catalisadores recuperados por centrifugação ao término de cada reação. Dessa forma, para chamaremos esses catalisadores por CatA, CatB, CatC, CatD e CatE, recuperados das respectivas reações A, B, C, D e E. A fim de fazer um estudos sobre os picos analisados, também foi feito a caracterização do CaO -sururu ou seja, o nosso óxido de cálcio obtido a partir do sururu.

3.2 COLETA, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DO ÓLEO

3.2.1 Caracterização dos óleos

O óleo de fritura recebido das doações feita pela comunidade acadêmica da UFRPE ao LOB, passou por um processo de filtração com o auxílio de um filtro de café no intuito de retirar materiais particulados e armazenados em bombonas de 50 L. Amostras de diferentes lotes foram reservados para nossas reações e codificados como OFI e OFII. Além dessas amostras de óleo de fritura, fizemos reações e caracterizações também usando o óleo de soja refinado (OSR) comercial, para efeito de comparação.

3.2.1.1 Teor de Umidade pelo método Karl Fischer

Para determinação da umidade nas amostras de OSR, OFI e OFII, realizou-se, em duplicata, uma titulação coulométrica em um equipamento Karl Fischer, da marca Metrohm, que se encontra no Laboratório de Combustíveis da UFPE – LAC. O ensaio seguiu a norma ASTM D6304.

3.2.1.2 Índice de Acidez (IA)

3.2.1.2.1 Padronização da solução de NaOH 0,01 mol/L

Preparou-se uma solução de NaOH 0,01 mol/L. Lavou-se a bureta com essa solução e aferiu-a. Pesou-se aproximadamente 0,15 g do biftalato de potássio (registrou-se a massa exata) previamente seco em estufa a 110°C por 1 h em erlenmeyer. Adicionou-se 50 mL de água destilada e 2 gotas de fenolftaleína 1% (m/v) e fez-se a titulação com a solução NaOH 0,01 mol/L até o surgimento da coloração rósea, que permaneceu por aproximadamente 30 segundos até a completa finalização da titulação. Em seguida, calculou-se a concentração real da solução de NaOH através da equação 1 (MENDES, 2013).

$$C = 1000 \frac{m}{204,22 \cdot v} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que:

m = massa pesada do biftalato de potássio, em gramas (~0,15 g);

204,22 = massa molar do biftalato de potássio, em g/mol;

v = volume gasto na titulação, em mL (~67 mL).

3.2.1.2.2 Titulação das amostras

Em um erlenmeyer de 125 mL, pesou-se em uma balança analítica e com auxílio de um conta gotas, aproximadamente 2 g de amostra do óleo (OSR, OFI e OFII). As massas exatas foram registradas e as análises foram realizadas em triplicata. As amostras foram levadas à capela sob exaustão e dissolveu-se com uma mistura de 10 mL de éter etílico:etanol, 2:1, com o auxílio de uma pipeta graduada. Posteriormente, adicionou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína às amostras e realizaram-se as titulações.

Na determinação do IA, a mistura de solventes (éter etílico:etanol, 2:1) usada na preparação da amostra também foi titulado como “branco”, a fim de se considerar seu valor nos cálculos de IA das amostras dos óleos. Para os cálculos do IA dos óleos, expresso em ácidos graxos livres, aplicou-se a equação 2. As titulações foram feitas em triplicata (LUTZ, 2008) e o cálculo foi feito de acordo (MENDES, 2013).

$$IA \left(mg \text{ de } \frac{KOH}{g} \text{ de amostra} \right) = 56,1 * \frac{V_a - V_b}{m_a} * C \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que: 56,1 é a massa molar do KOH em g;

V_a = o volume de NaOH gasto na titulação da amostra em mL;

V_b = volume de NaOH gasto na titulação do branco em mL;

C = concentração exata da solução de NaOH em g/mL;

m_a = massa exata da amostra pesada, em g.

3.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

3.3.1 Transesterificação via Catálise Heterogênea Alcalina

As sínteses dos ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) para fins de uso como biodiesel foram realizadas no LOB/UFRPE, variando-se o óleo (OSR, OFI e OFII) e o percentual de catalisador com relação a massa do óleo de partida. Em um balão de 2 bocas (Fig. 5a), adicionou-se 28 mL de metanol seguido de CaO-sururu com a quantidade percentual (m/m) a depender do óleo usado (Tab. 1). O aquecimento do sistema se deu por meio de um banho de óleo de soja, mantido a 65 °C. Sob refluxo e agitação magnética. Após 1 h, transferiu-se ao balão 50 g de óleo previamente aquecido em separado a 65 °C. A relação molar do óleo:metanol foi 1:18 (mol/mol) em todas as reações, levando em consideração a massa molar média do óleo de soja de 1.288 g/mol (PRADO et al., 2016). Também foi feita a síntese de ésteres etílicos de ácidos graxos (EEAG), na qual foi usado o OSR, e o percentual de catalisador foi escolhido com relação a massa do óleo de partida. As reações foram intituladas dependendo das condições de síntese, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Código das amostras (Catálise heterogênea)

Código da amostra	Tipo do óleo	Álcool(mL)	CaO-sururu (%m/m)
A	OSR	Metanol	5
B	OFI	Metanol	5
C	OFI	Metanol	10
D	OFII	Metanol	5
E	OFII	Metanol	10
F	OSR	Etanol	5

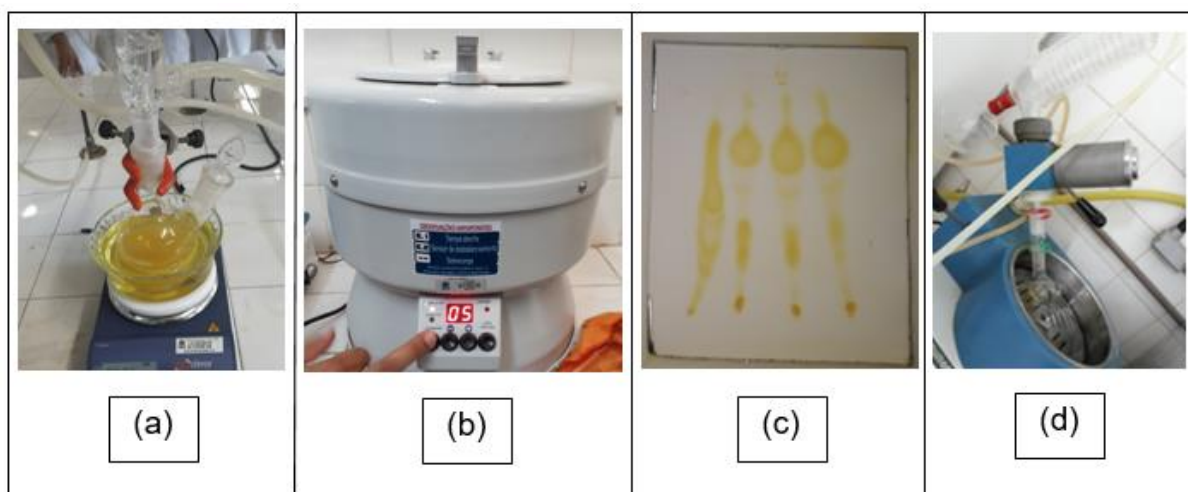
Fonte: Própria

O acompanhamento do avanço de reação ocorreu durante 8 h de refluxo, sendo retiradas alíquotas de 1 mL em intervalos de 1 h. Elas foram transferidas para tubos de ensaio e centrifugadas a 500 rpm, em uma centrífuga Kacil modelo CE01-A1 por 30 min no LOB/UFRPE (Fig. 5b). Nessas alíquotas centrifugadas foi evidenciado a

separação das fases entre o catalisador, EMAG e glicerina, como também foi possível observar a mesma separação de fases entre o catalisador, EEAG e a glicerina.

Por meio de análises de cromatografia em camada delgada (CCD) foi possível observar o andamento das reações. Com o auxílio de um capilar foram coletadas amostras da parte superior das alíquotas e transferida para uma placa de CCD de sílica-gel. A amostra foi eluída em uma mistura de hexano/acetato de etila/ácido acético concentrado (90:10:1), como fase móvel. Essas amostras foram aplicadas ao lado de uma amostra de biodiesel pura (B100) e de óleo de soja, para efeito de comparação de seus fatores de retenção (RF). O CCD foi revelado em câmara de vapor de iodo. A análise do CCD indicou o final da reação, ao observar o consumo do óleo de partida e a formação do EMAG e do EEAG (Fig. 5c). Nesse momento, a mistura foi removida e transferida para um balão de 100 mL e levado para o roto-evaporador na temperatura de 80 °C, por 1 h, a fim de remover o álcool residual (Fig. 5d).

Figura 5: (a) Catalisador ativado em álcool, (b) Alíquotas de 1 mL a casa 1h, (c) Cromatografia em camada delgada (CCD), (d) Evaporação do álcool.



Fonte: Própria

3.3.2 Transesterificação via catálise Homogênea Alcalina

As reações de transesterificação foram feitas no LOB/UFRPE, variando-se o óleo de partida (OSR, OFI e OFII) e o percentual de KOH com relação a massa do óleo. Inicialmente foi feito o preparo do metóxido de potássio em um béquer de 100 mL, adicionando o KOH em 27 mL de metanol e homogeneizando com o auxílio de um bastão de vidro.

Em um balão de 2 bocas adicionou-se 50 g de óleo e manteve-se aquecido à temperatura de refluxo enquanto se preparava em separado o catalisador metóxido de potássio. Em seguida foi adicionado ao balão o catalisador e ao observar o início do refluxo, marcou-se 1 h e finalizamos a reação. Transferiu-se a mistura para um funil de separação, a fim de observar a separação das fases.

A fase mais densa (glicerina) foi removida. A fase menos densa contendo os ésteres, foi lavado, com uma solução ácida de HCl a 5%, seguida de uma lavagem com água levemente aquecida. Após essa última lavagem, foi necessário fazer a secagem do produto final com um agente secante, e foi escolhido para essa etapa o Na_2SO_4 anidro. As reações foram intituladas dependendo das condições de síntese, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Código das amostras (Catálise homogênea)

Código da amostra	Tipo do óleo	Álcool(mL)	KOH(g)
G	OSR	Metanol	4,2
H	OFI	Metanol	7,0
I	OFII	Metanol	7,0

Fonte: Própria

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

3.4.1 FTIR

O EMAG e EEAG obtido a partir das reações de transesterificação heterogênea foram caracterizados por análises de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O biodiesel metílico padrão (B100) especificado pelas normas da ANP foi gentilmente cedido pelo LAC-UFPE e usado no preparo das amostras para a criação da curva de calibração.

As medidas de FTIR foram realizadas no LITPEG/UFPE, usando um espectrômetro Perkin Elmer Precisely, modelo Spectrum 400-FT-IR/FT-NIR acoplado em um acessório de reflectância total atenuada com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os espectros de FTIR foram obtidos à temperatura ambiente numa faixa de número de onda de 4000–400 cm^{-1} , em que medidas de fundo e espectrais foram calculadas com 128 varreduras e numa resolução de 4 cm^{-1} , em média. Não foi feita a medida para curva de calibração do EEAG (Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos) das alíquotas da reação F, pois, não tínhamos um padrão de biodiesel etílico (B100-etílico), para fim de comparação, como foi o caso do biodiesel metílico B100.

A partir das medidas de transmitância obtidas pelo FTIR foi feita uma curva de calibração do teor de éster metílico *versus* óleo de soja. Para tanto, preparou-se 1 mL de várias soluções padrão que tiveram o percentual de biodiesel aumentado no óleo de soja. Ou seja, no B0 havia apenas óleo de soja, no B10 foi 10% de B100 e 90% de óleo, o B20 foi 20% de B100 e 80% de óleo, e assim respectivamente até o B90. Foram feitas essas misturas até chegar no B100 que se refere a 100% de biodiesel metílico. Para a construção da curva, usamos no eixo y o valor da transmitância normalizada e no eixo x a concentração dos padrões.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CATALISADOR - Obtenção

As cascas coletadas na comunidade Ilha de Deus;Recife/PE, foram dos crustáceos (caranguejo e camarão) e dos moluscos bivalves (sururu, mexilhões, ostras, vieiras). As cascas desses animais marinhos são compostos basicamente por CaCO_3 , moléculas orgânicas voláteis e biopolímeros, principalmente quitina, além de moléculas de água impregnadas por fisissorção e quimissorção (CAVALCANTE, 2018). O sururu foi o material escolhido para os estudos sendo selecionado por catação.

Sua calcinação em temperaturas próximas de 900 °C durante 3 h tem sido o método mais comumente usados pela grande maioria dos pesquisadores (CAVALCANTE, 2018). A calcinação do sururu resultou em um pó fino esbranquiçado, codificado por CaO-sururu. Seu armazenamento em dessecador sob vácuo se faz necessário devido a sua rápida reação com a umidade do ar formando Ca(OH)_2 . Esse hidróxido, por sua vez, não apresenta atividade catalítica e por isso indesejável em nosso caso.

4.1.1 Caracterização - DRX

A fim de investigar o comportamento do catalisador recuperado após o 1º uso, fez-se o estudo de suas superfícies catalíticas por meio do estudo de DRX, nas reações A, B, D e E, sendo codificados aqui como CatA, CatB, CatD, CatE e CaO-sururu. Não foram feitas as caracterizações do Cat C e CatF porque essas sínteses ainda não haviam sido feitas no momento de realização da análise de DRX. Seus difratogramas estão apresentados em superposição na figura 6. Os códigos usados para essas amostras estão dispostos na Tabela 2.

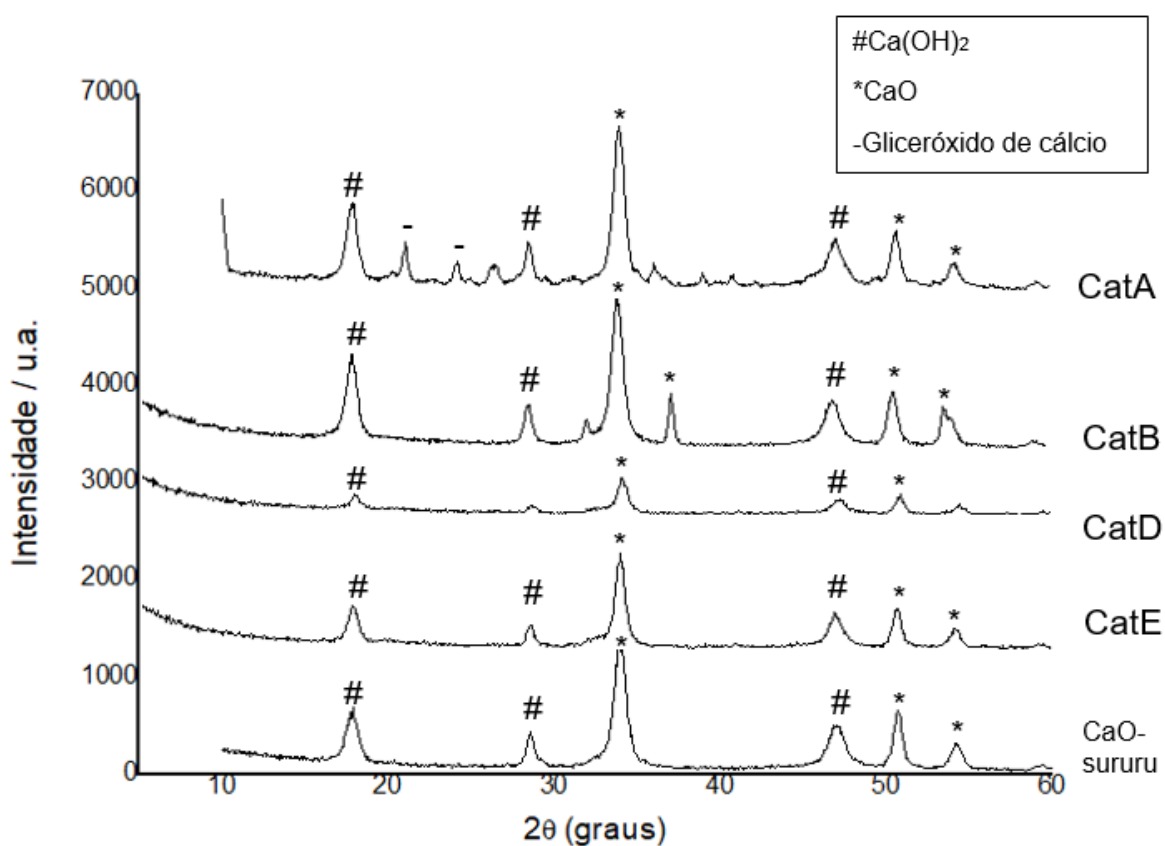
Tabela 3: códigos dos catalisados utilizados nas caracterizações

Tabela com os códigos dos catalisadores				
Catalisador	Código da amostra	Tipo do óleo	Álcool(mL)	CaO-Sururu (%m/m)
CatA	A	OSR	Metanol	5
CatB	B	OFI	Metanol	5
CatD	D	OFII	Metanol	5
CatE	E	OFII	Metanol	10
CaO-sururu	X	X	X	X

Fonte: Própria

A seguir temos o difratograma referente as caracterizações feitas por DRX.

Figura 6: Difratogramas dos catalisadores obtidos ao término de cada reação das Reações A, B, D, E e CaO-sururu



Fonte: Própria

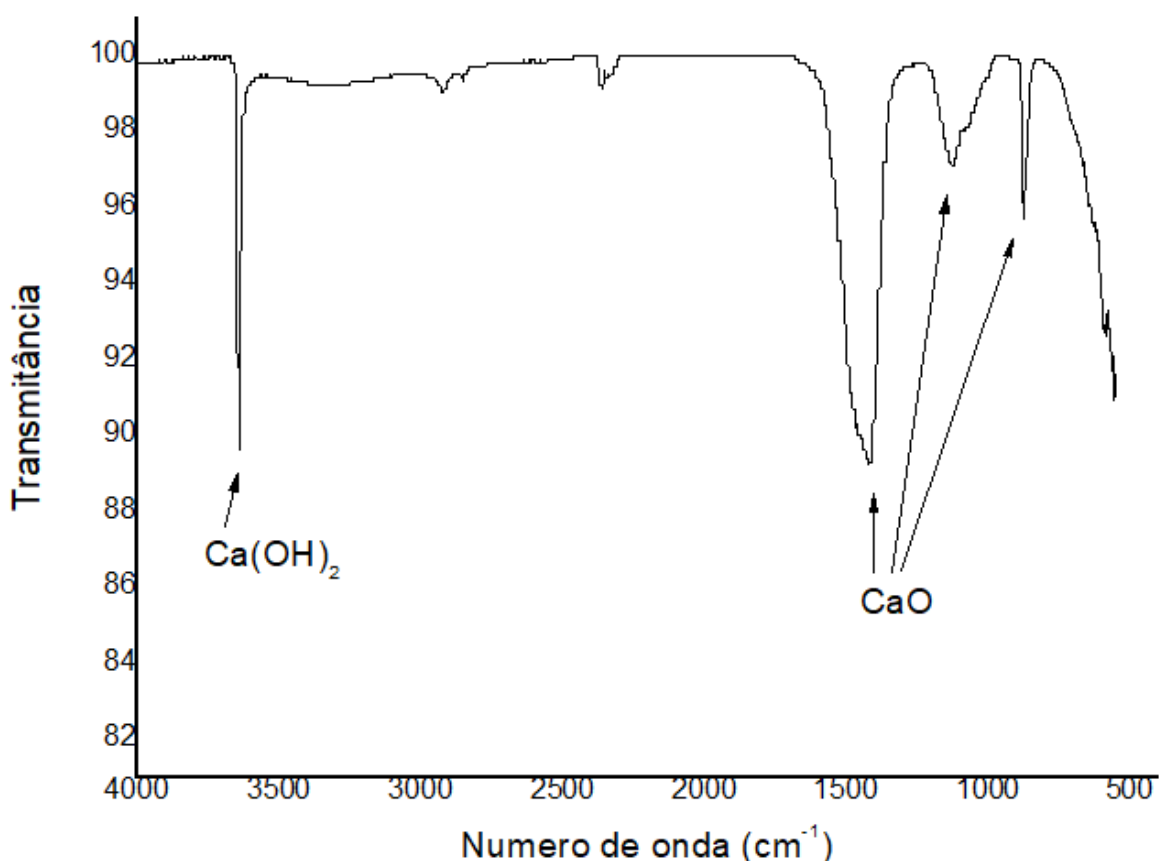
Foi possível observar a presença de CaO^* em todos os catalisadores recuperados, devido a presença dos picos característicos em $2\theta = 32.05^\circ$, 37.25° e 53.80° (CARDOSO et al., 2020), evidenciado assim, que a natureza do catalisador não é perdida ao término da reação. Foram identificados também em $2\theta = 17,85^\circ$, $28,53^\circ$, $47,00^\circ$ os picos característicos do $\text{Ca(OH)}_2^\#$ proveniente da hidrólise do CaO com a umidade do ar (SEFFF; FOLGUERAS; HOTZA, 2005). Essa presença foi observada em todos os catalisadores recuperados, exceto pelo CatD que demonstrou baixa intensidade do difratograma. E essa presença no CatA, CatB e CatE pode ser atribuído a reação do catalisador com a umidade do ar, entre o momento de recuperação da reação e a análise. O CatB apresentou um difratograma com 2 picos intensos em 32 e 37° também característico de CaO^* de acordo com Senff, Folgueras e Hotza (2005), além dos apresentados pelas demais amostras.

O catalisador recuperado da Reação A foi o que se apresentou mais diferentes de todos. Além dos picos característicos do CaO e Ca(OH)_2 , percebemos nele a presença de picos característicos do gliceróxido em 25° e 27° de acordo com (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2014). De acordo com a literatura é possível observar sua presença devido à interação entre o óxido de cálcio (CaO), glicerina e metanol durante a reação de transesterificação. Durante a síntese, o CaO é a fase ativa do sistema reacional apenas no início, uma vez que no decorrer da reação o CaO se combina com o subproduto glicerol presente no sistema reacional gerando um composto denominado gliceróxido de cálcio, que é mais reativo cataliticamente quando comparado ao CaO , justamente por ser cataliticamente mais eficiente, estável e mais tolerante à exposição ao ar atmosférico (SÁNCHEZ-CANTÚ et al., 2014). Ao longo da transesterificação a fase ativa do catalisador de base sólida óxido de cálcio muda para o gliceróxido cálcio (OLIVEIRA, 2018), característica a qual está diretamente ligada a um maior percentual de conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos graxos.

4.1.1.1 FTIR

A fim de identificar o sucesso da calcinação que transforma o CaCO_3 em CaO , fez-se o espectro de FTIR do CaO -sururu (Fig. 7). Nesse nosso catalisador foram identificadas as bandas em 1485 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} e 892 cm^{-1} que indicam a presença de CaO (YANAGISAWA; KASHIMA, 2020), atestando o sucesso da calcinação, corroborando com os dados também observados no DRX. Apesar disso, o FTIR também apresentou o pico em 3600 cm^{-1} , característicos do estiramento do grupo hidroxila (COSTA; MANSUR, 2008), indicando que também ocorreu a calcinação, uma vez que esse grupo hidroxila é proveniente da reação entre o CaO formado e umidade do ar, formando Ca(OH)_2 , assim como também foi observado no DRX.

Figura 7: Espectro do CaO -sururu



Fonte: Própria

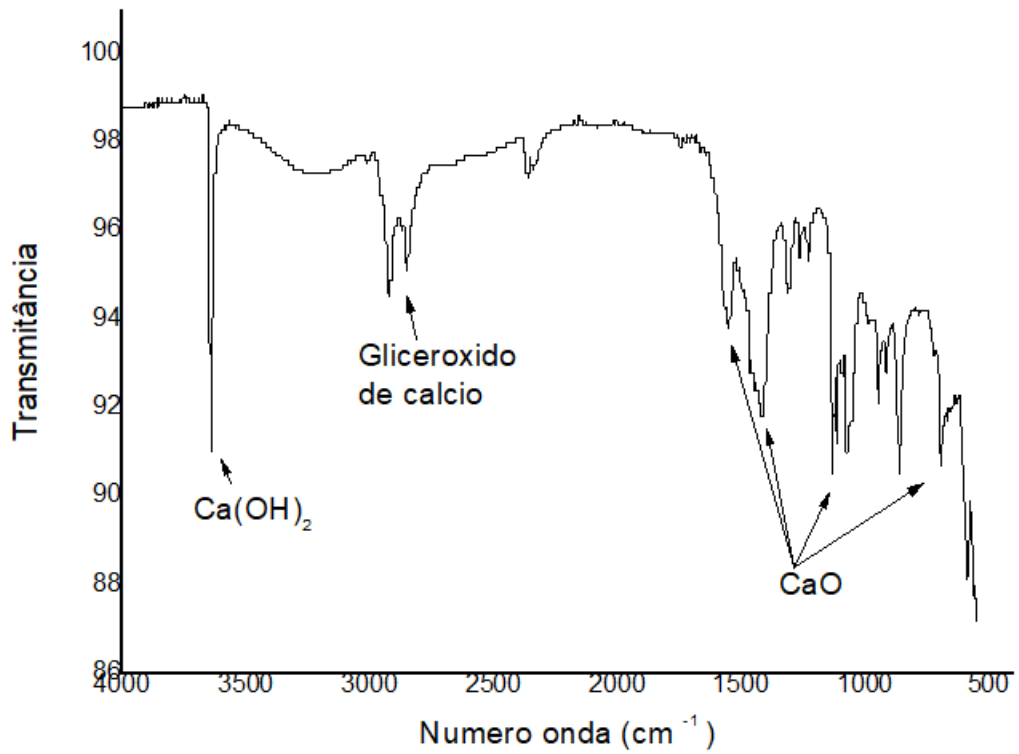
Também foram obtidos espectros de FTIR dos catalisados depois do primeiro uso das reações A, B, D e E, sendo codificados como CatA, CatB, CatD, CatE,

respectivamente. Esses catalisadores foram caracterizados por esta técnica a fim de observar a mudança estrutural do catalisador ao término da reação, a partir das mudanças dos picos. Não foi feita a caracterização do Cat C e F porque essas sínteses ainda não haviam sido feitas até o momento da análise de DRX.

A ideia é de que, por ser um catalisador heterogêneo, ao término da reação, ele ainda estaria ativo para ser utilizado em uma nova reação. Por isso, busca-se pela manutenção dos picos característicos do CaO. A atividade catalítica do CaO depende de sua pureza, uma vez que a sua alta higroscopicidade resulta na formação do Ca(OH)_2 em sua superfície, que desativa sua ação na reação de transesterificação do triglicerídeo em ésteres ou por seu envenenamento com outras espécies da reação, tais como a glicerina.

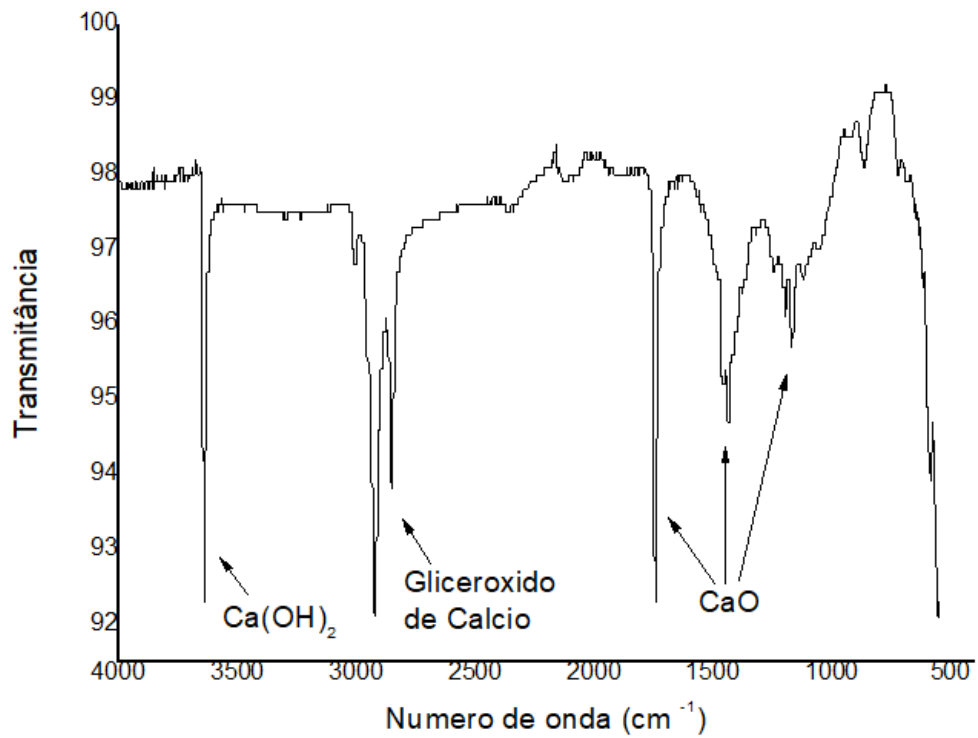
As bandas observadas nas Figuras 8-11, especificamente na região próxima de $1600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ e uma banda fraca em 873 cm^{-1} estão relacionadas ao CaO (WITOON, 2011). Nos espectros do CatA e CatE (Fig. 8 e Fig. 11) em específico, foi possível observar a presença do Gliceróxido de cálcio na região 2400 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} , 2833 cm^{-1} e a banda em 3641 cm^{-1} que estão associadas a vibração dos grupos C-OH de unidades de gliceróxido ligados aos átomos de cálcio (LEÓN-REINA et al., 2013). Não possível constatar esses picos no CaO-sururu, devido a não haver presença de gliceróxido. A presença desses sinais de gliceróxido se repetem na amostra CatA, sendo possível ser observada no DRX (Fig. 6).

Figura 8: Espectro de FTIR do catalisador usado na reação A- (CatA)



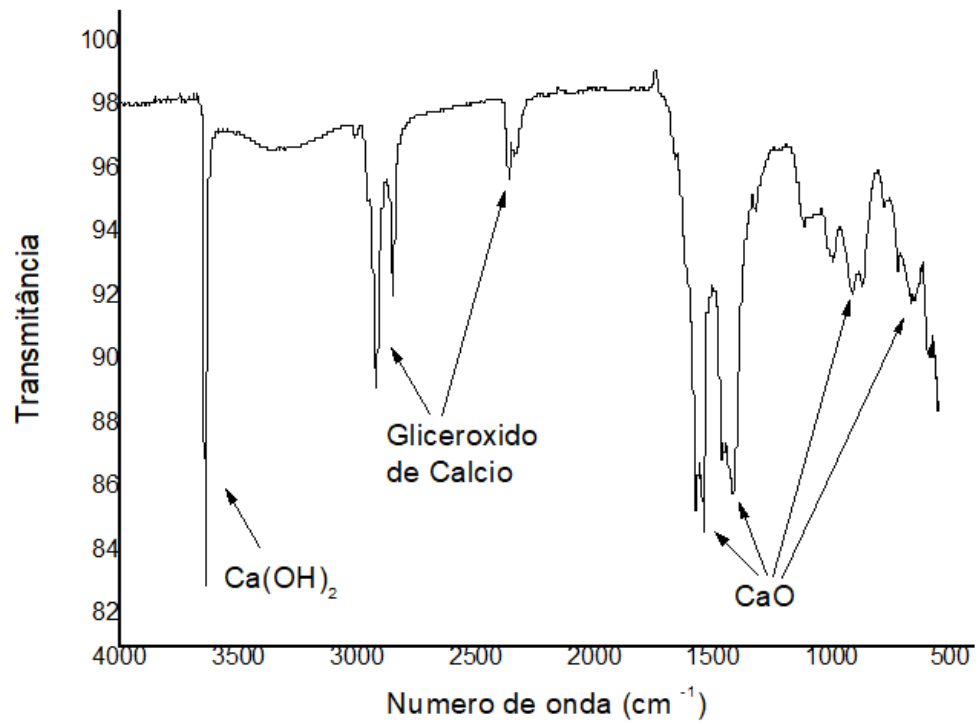
Fonte: Própria

Figura 9: Espectro de FTIR do catalisador usado na reação B- (CatB)



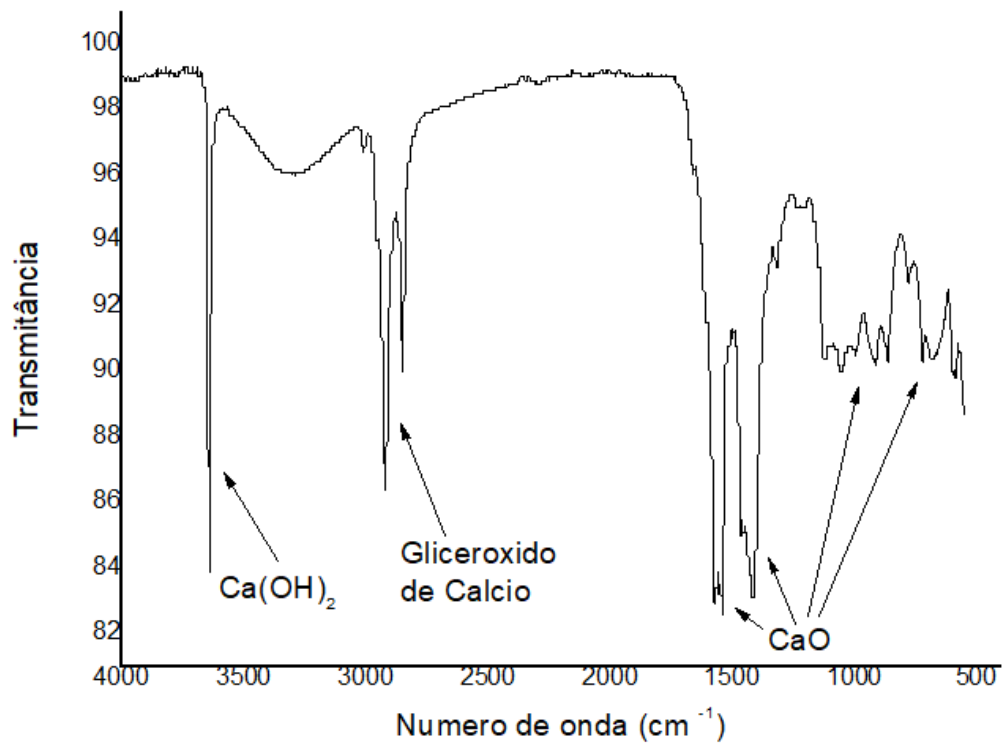
Fonte: Própria

Figura 10: Espectro de FTIR do catalisador usado na reação D- (CatD)



Fonte: Própria

Figura 11: Espectro de FTIR do catalisador usado na reação E- (CatE)



Fonte: Própria

4.2 COLETA, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO QUÍMICA DOS ÓLEOS

4.2.1 Teor de Umidade

O teor de umidade das matérias-primas empregadas na produção de biodiesel deve ser baixo, pois valores acima de 0,5% (5×10^3 mg/kg) pode promover a hidrólise de triglicerídeos convertendo-os em AGL. A alta umidade também pode proporcionar o aumento do teor de acidez, formação de sabão e diminuição no rendimento das reações, quando sob catálise homogênea alcalina (SILVA, 2014).

O valor da umidade dos óleos estudados e utilizados em nossas reações está disposto na tabela 4. Seus resultados indicam que a quantidade de água presente nos óleos (OSR, OFI e OFII) está abaixo do teor máximo estabelecido, dessa forma, afastando a possibilidade de promoção da hidrólise de triglicerídeos e de formação de sabão pela presença da água.

Tabela 4: Resultados da umidade dos óleos

	OSR	OFI	OFII
Umidade			
(10^3mg/kg)	0,9438	1,4695	1,2339

Fonte: Própria

4.2.2 Índice de Acidez (IA)

Para se obter um biodiesel de qualidade é preciso estar atento às condições da matéria-prima utilizada para a produção do combustível. O IA se refere à presença de ácidos graxos livres presentes no óleo, muito comum em óleos residuais ou óleos de frutos maturados. Esse é um dos fatores mais importantes por comprometer a produção do biodiesel, favorecendo a reação concorrente de formação de sabão. O IA e teor de umidade são variáveis intimamente relacionadas às condições de conservação do biodiesel. Há uma relação direta entre o aumento do número de frituras e maior hidrólise do óleo, devido à alta temperatura e à troca de umidade do alimento para o meio de fritura, com consequente aumento no conteúdo de ácidos graxos livres, que são os responsáveis pela elevação da acidez do óleo.

A primeira etapa se deu com a preparação e padronização da solução NaOH 0,01 mol/L a fim de se obter a concentração real do NaOH. Ela ocorreu com a titulação do biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$, 0,1553 g) consumindo em uma média de 67 ± 2 mL. Com isso, aplicando a Equação 3, a concentração real do NaOH, é dada por:

$$C_{Real} = 1000 \cdot \frac{0,1553}{204,22 \cdot 0,067} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$C_{Real} = 0,011 \text{ mol/L}$$

Tendo então o valor da concentração real do NaOH, procedeu-se com a titulação das amostras dos óleos, onde os valores dos IA foram determinados de acordo com a Equação 2 e os resultados foram descritos na tabela 5.

Tabela 5: Dados obtidos: volume da solução de NaOH 0,01 mol/L gasto na titulação e IA(mg de KOH/g de amostra) dos respectivos óleos.

NaOH(0,01 mol/L)	OSR	OFI	OFII
Volume 1 (mL)	1,1	19,2	28,2
Volume 2 (mL)	1,1	16,2	27,2
Volume 3 (mL)	1,2	17,7	28,6
IA (mg de KOH/g de amostra)	$0,12 \pm 0,01$	$4,2 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,1$

Fonte: Própria

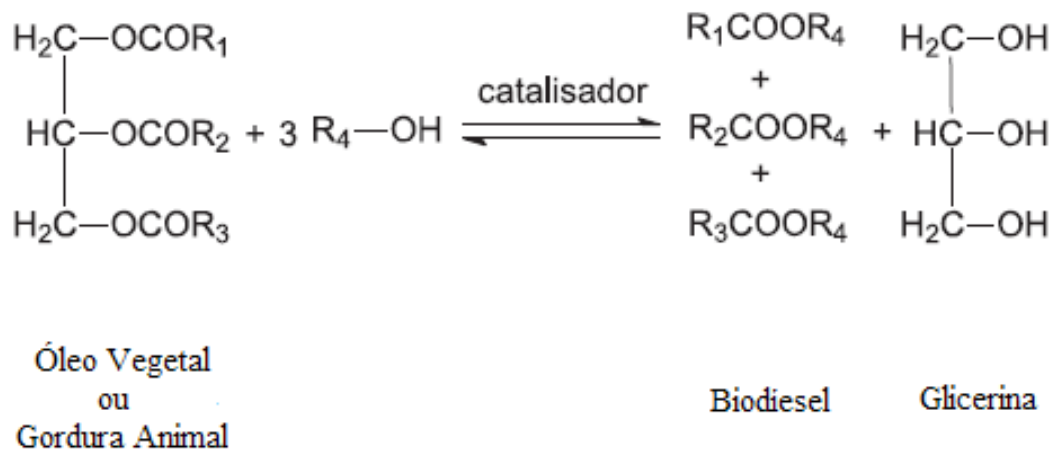
Como esperado, o óleo de soja refinado (OSR) apresentou o menor valor de IA, devido ao seu provável baixo teor de ácidos graxos livres. Enquanto isso, ambos os óleos de fritura OFI e OFII apresentam IA maior que o limite mínimo. Alguns cuidados devem ser tomados quando a acidez está acima de seu valor estabelecido, pois pode inviabilizar o processo, aumentando as chances de formar sabão e dificultando a formação do biodiesel. Nesse caso, vamos estudar o poder catalítico de nossos catalisadores heterogêneos a base de sururu nessas condições extremas.

4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

4.3.1 Transesterificação via Catálise Heterogênea Alcalina

Na (Fig.12) podemos observar a estequiometria de reação de síntese de biodiesel. Nela podemos perceber uma relação estequiométrica molar de triglicerídeos:álcool de 1:3. Entretanto, a fim de permitir uma maior produção do biodiesel desejado, usamos um excesso de metanol, com uma razão molar de 1:18.

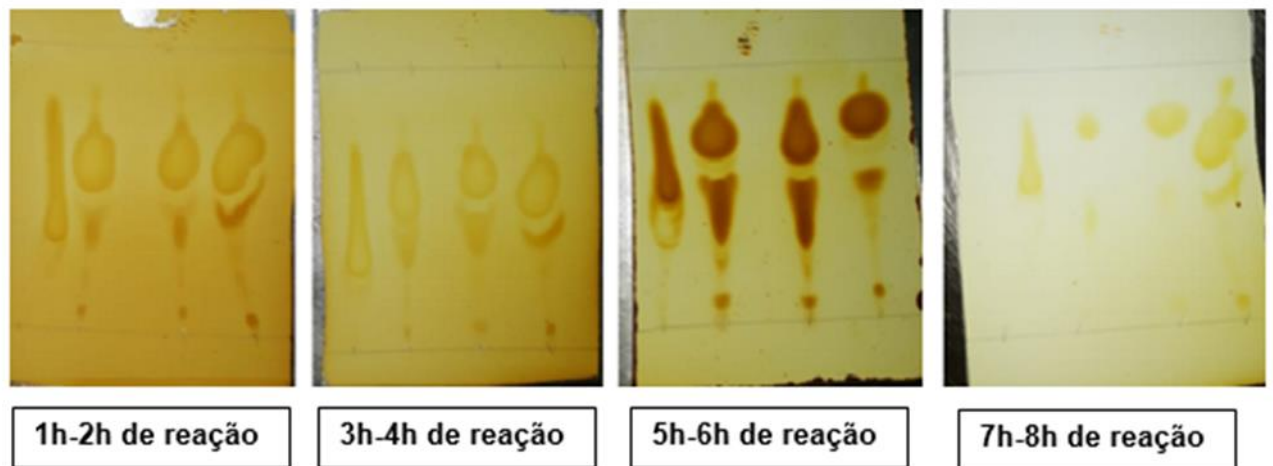
Figura 12: Síntese de biodiesel a partir da reação de transesterificação de óleos e gorduras com álcool em meio catalítico.



Fonte: Própria

Ao se usar o óleo de soja refinado (OSR com IA=0,1 mg KOH/g de amostra e catalisador 5% (Reação A), observa-se pela análise de CCD que em apenas 1 h de reação foi possível obter EMAG (Fig.13). Para cada imagem de CCD, o óleo de partida se encontra no extremo esquerdo, enquanto o B100 está no extremo direito, e as amostras estão nas manchas centrais.

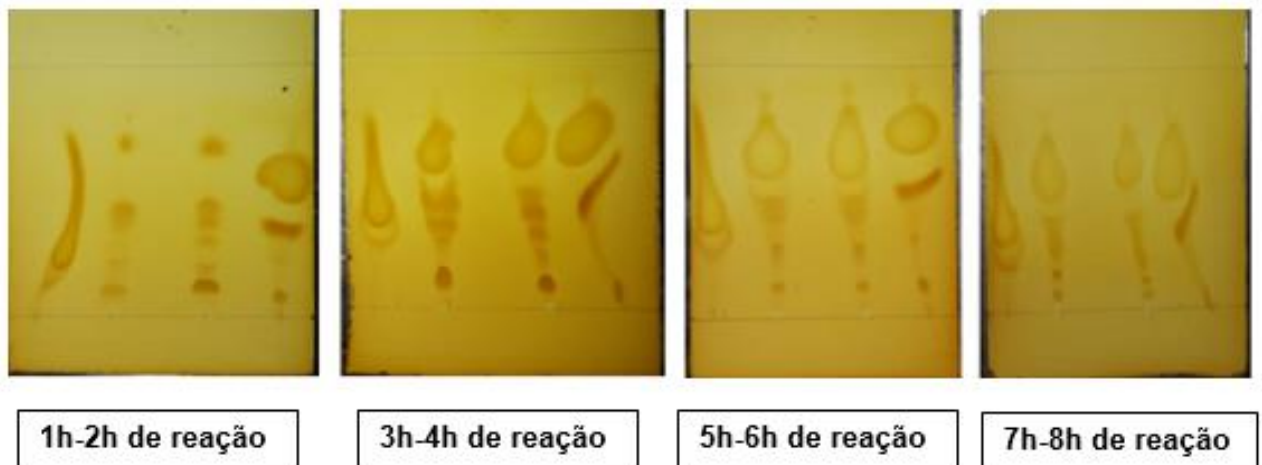
Figura 13: Alíquotas analisadas a cada hora de reação nas condições da Reação A- Em cada placa, da esquerda para a direita temos o (1) óleo de partida, (2 e 3) as alíquotas removidas em seus respectivos tempos de reação e (4) o B100.



Fonte: Própria

Enquanto isso, ao se usar o OFI, óleo de fritura com $IA=4,2$ mg KOH/g de amostra, na presença de 5% de CaO-sururu (Reação B) só foi possível obter EMAG em presença majoritária após 3 h de reação (Fig. 14), de acordo com essa análise do CCD.

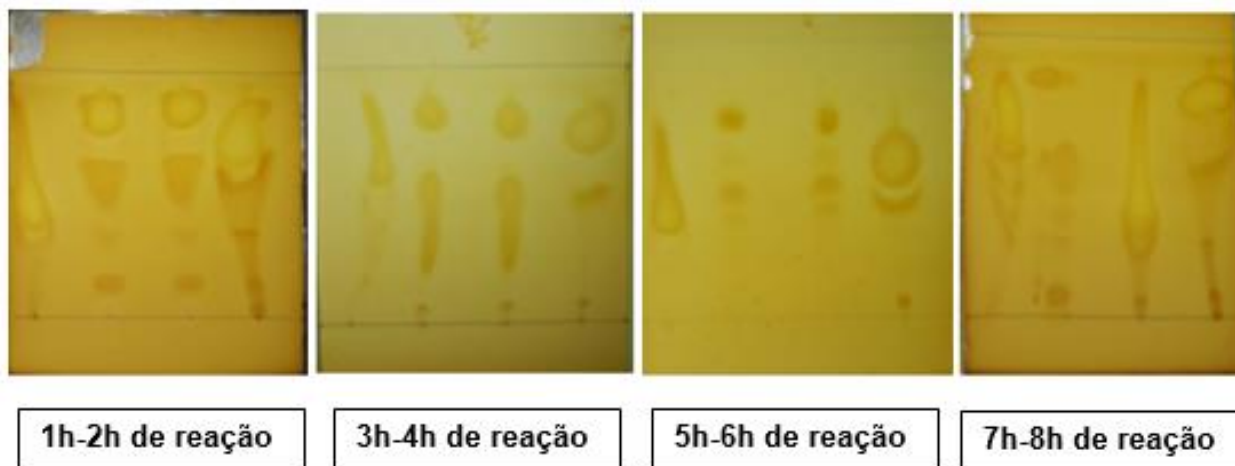
Figura 14: Alíquotas analisadas a cada hora de reação nas condições da Reação B.



Fonte: Própria

Quando aumentamos para 10% do CaO-sururu ao usar o OFI (óleo de fritura (IA=4,2 mg de KOH/g de amostra - Reação C), foi possível observar que em apenas 1 h de reação já foi possível obter EMAG (Fig.15).

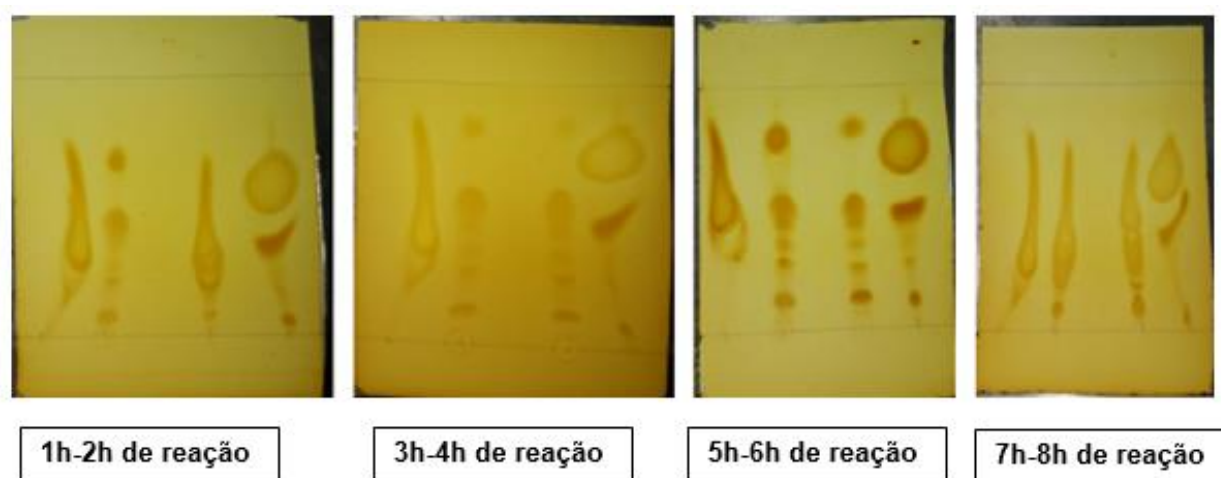
Figura 15: Alíquotas analisadas a cada hora de reação nas condições da Reação C



Fonte: Própria

Ao usar o OFII (óleo de fritura com IA=7,0 mg de KOH/g de amostra - Reação D), de acordo com o acompanhamento do avanço de formação do biodiesel pela análise de CCD, ao se usar 5% do CaO-sururu, aparentemente não formou EMAG, mesmo após 8 h de refluxo, como mostra as imagens de CCD (Fig. 16). Isso pode ser atribuído ao elevado índice de acidez do óleo de fritura.

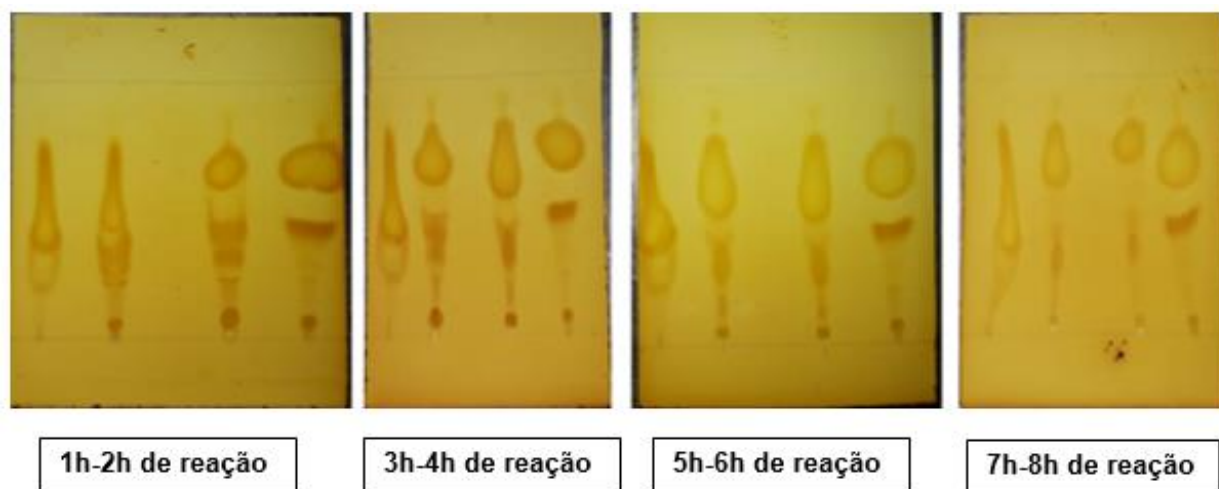
Figura 16: Alíquotas analisadas a cada hora de reação nas condições da Reação D



Fonte: Própria

Ainda com o OFII, usando a mesma quantidade de metanol, mas dobrando a quantidade de catalisador (10%, m/m - Reação E), pudemos observar a formação do biodiesel a partir de 1 h, de acordo com o CCD (Fig. 17), o que mostra que a alta acidez do óleo não é um fator limitante ao uso de nosso catalisador proposto, desde que aumentemos sua proporção.

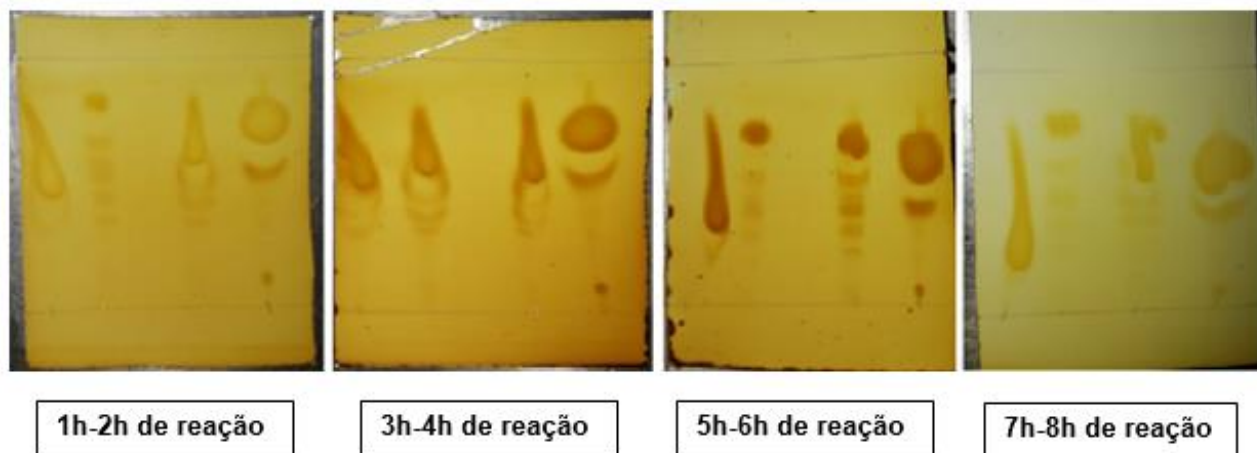
Figura 17: Alíquotas analisadas a cada horas de reação nas condições da Reação E



Fonte: Própria

Ao fazer as reações por rota etílica, usando o OSR e 5% de CaO-sururu (Reação F), foi observado a partir das placas de CCD que a reação estava acontecendo (Fig. 18). Mas, ao comparar com a reação processada em metanol (Reação A - Fig. 13), percebe-se que a reação com metanol, após 1 h de reação, aparece mais bem-sucedida. Essas análises com CCD são dados apenas qualitativos e foram usados para decidir em que momento se interromperia a reação.

Figura 18: Alíquotas analisadas a cada horas de reação nas condições da Reação F.



Fonte: Própria

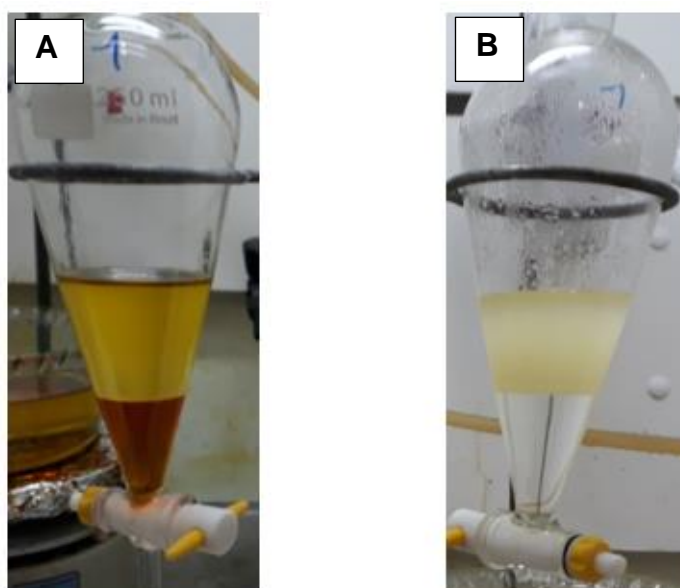
4.3.2 *Transesterificação via Catálise Homogênea Alcalina*

Na reação de transesterificação a utilização de catalisadores homogêneos apresentam rendimentos satisfatórios para a produção devido a sua elevada atividade catalítica (CASTRO et al, 2018). Tendo isso em vista, foram feitas comparativamente reações de síntese de biodiesel metílico usando a catálise homogênea com as mesmas condições usadas nas nossas reações sob catálise heterogênea, a fim de investigar o comportamento da catálise homogênea alcalina usando os óleos de fritura com acidez elevada, acima do permitido com 3,0 mg de KOH/g de amostra.

Nas reações foram avaliadas se houve formação de ésteres metílicos com os três tipos óleos também usados nas reações heterogêneas. Ou seja, as condições de reação mencionadas na Tabela 2, codificadas como Reação G, H e I, ao se usar os óleos OSR, OFI e OFII, respectivamente.

Esse acompanhamento foi feito de modo qualitativo, apenas sendo observado a separação de fases das reações, o que é um indicativo de sucesso reacional na catálise homogênea. Foi possível verificar a formação de biodiesel na Reação G, com apenas 1 h de refluxo (Fig. 19).

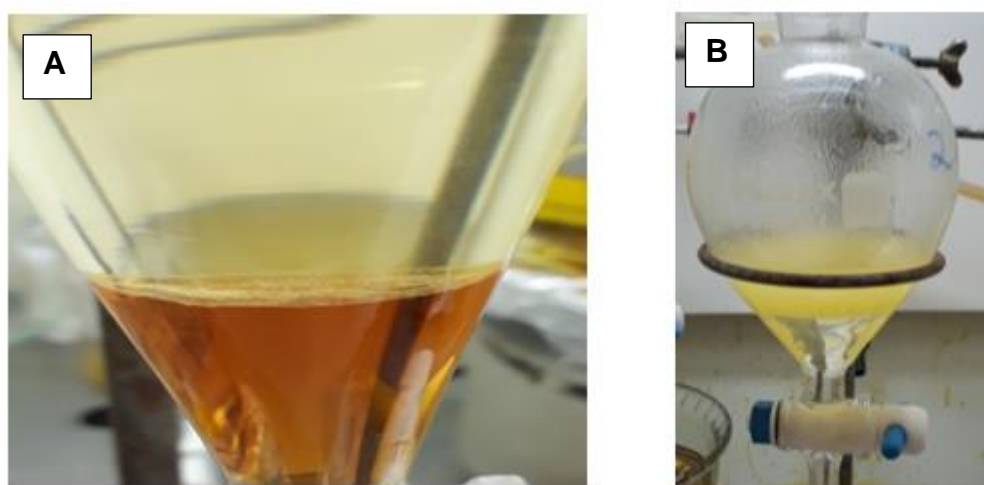
Figura 19: Reação G (OSR + KOH + Metanol). (A) Antes da lavagem, (B) Após a lavagem ácida.



Fonte: Própria

Na reação H, ao se usar o óleo de fritura OFI com $IA=4,2$ mg KOH/g amostra, foi possível observar processo de separação de fases, mesmo o óleo ultrapassando o seu limite máximo de índice de acidez (Fig. 20).

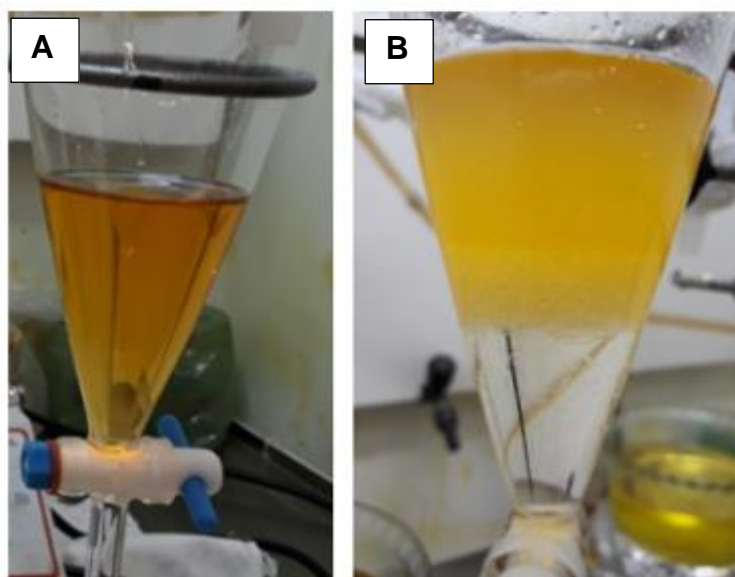
Figura 20: Reação H (OFI + KOH + Metanol). (OFI: $IA= 4,2$ mg KOH/g amostra). (A) Antes da lavagem, (B) Após a lavagem ácida.



Fonte: Própria

Devido as condições extremas na reação I, ao se usar o óleo de fritura OFII com IA=7,0 mg KOH/g amostra, houve dificuldades em elaborar o produto da reação, uma vez que não se observou separação de fases (Fig. 21). Devido a essa não separação de fases no termino da reação, foi necessário a adição de 2mL de glicerina comercial para acelerar o processo de separação e retirar a glicerina contida no meio reacional. Ao remover a glicerina do restante da reação, deu-se início as etapas de lavagem, e na primeira lavagem ácida já foi notória a formação de emulsão no funil de decantação nessa reação I. Segundo Visentainer e Santos Júnior (2013), a reação de saponificação no meio reacional, formada pelos ácidos graxos livres, aumenta a solubilidade dos ésteres formados em meio ao glicerol, podendo atrapalhar na separação de fases, até ocorrendo perda dos ésteres na hora da separação do glicerol com o biocombustível. Na catálise heterogênea, ao usar o nosso CaO-sururu e óleo de alta acidez, OFII, a transesterificação foi bem-sucedida ao dobrar a quantidade de catalisador, ao se comparar com os demais óleos.

Figura 21: Reação I (OFII + KOH + Metanol). (OFII: I.A= 7,0 mg KOH/g amostra). (A) Antes da lavagem, (B). Após a lavagem ácida.



Fonte: Própria

Para efeito de comparação das 3 reações com catálise alcalina homogênea, colocou-se lado a lado o produto da reação após a lavagem com a água aquecida (Fig. 22). Nela podemos perceber que a fase superior da Reação G (com OSR), se

trata do biodiesel com uma coloração bem mais clara já que temos um óleo neutro. Enquanto isso, no produto da Reação H (com OFI, IA=4,2 mg KOH/g amostra), a fase do biodiesel apresenta uma coloração mais alaranjada, já que temos um óleo de fritura naturalmente envelhecido e de cor mais escura que o óleo de soja. Ao passo que nas Reações G e H observa-se separação de fases nítida. No caso do produto da lavagem final da Reação I com água aquecida, essa separação de fases não acontece devido a presença de uma grande emulsão. Percebe-se também que em todos os casos, a fase que contém o EMAG apresenta-se turva devido à grande presença de água por causa dos processos de lavagem, o que não acontece na catálise heterogênea. Por isso que, depois dessa lavagem, ainda precisamos secar o biodiesel com um agente secante para remover esse excesso de água até que se observe uma fase translúcida, o que torna evidentemente o emprego do catalisador homogêneo ambientalmente e economicamente pouco viável.

Figura 22: Reação G, H e I, após lavagem com água aquecida.



Fonte: Própria

Uma vez que não foi possível observar separação de fases ao término da reação I, foi feita uma análise de CCD antes das lavagens a fim de identificar se houve ou não a reação de transformação dos triglicerídeos em ésteres. De acordo com o resultado da placa (Fig. 23), foi possível observar que houve formação de ésteres, mesmo havendo a formação de emulsão e dificuldade em separar as fases. Isso demonstra que ocorreu a reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes no óleo, em paralelo com a reação de saponificação dos ácidos graxos, também

presentes no óleo ácido, por isso que não se conseguiu separar as fases com a mesma facilidade das reações anteriores.

Figura 23: CCD do produto da reação I antes da lavagem.



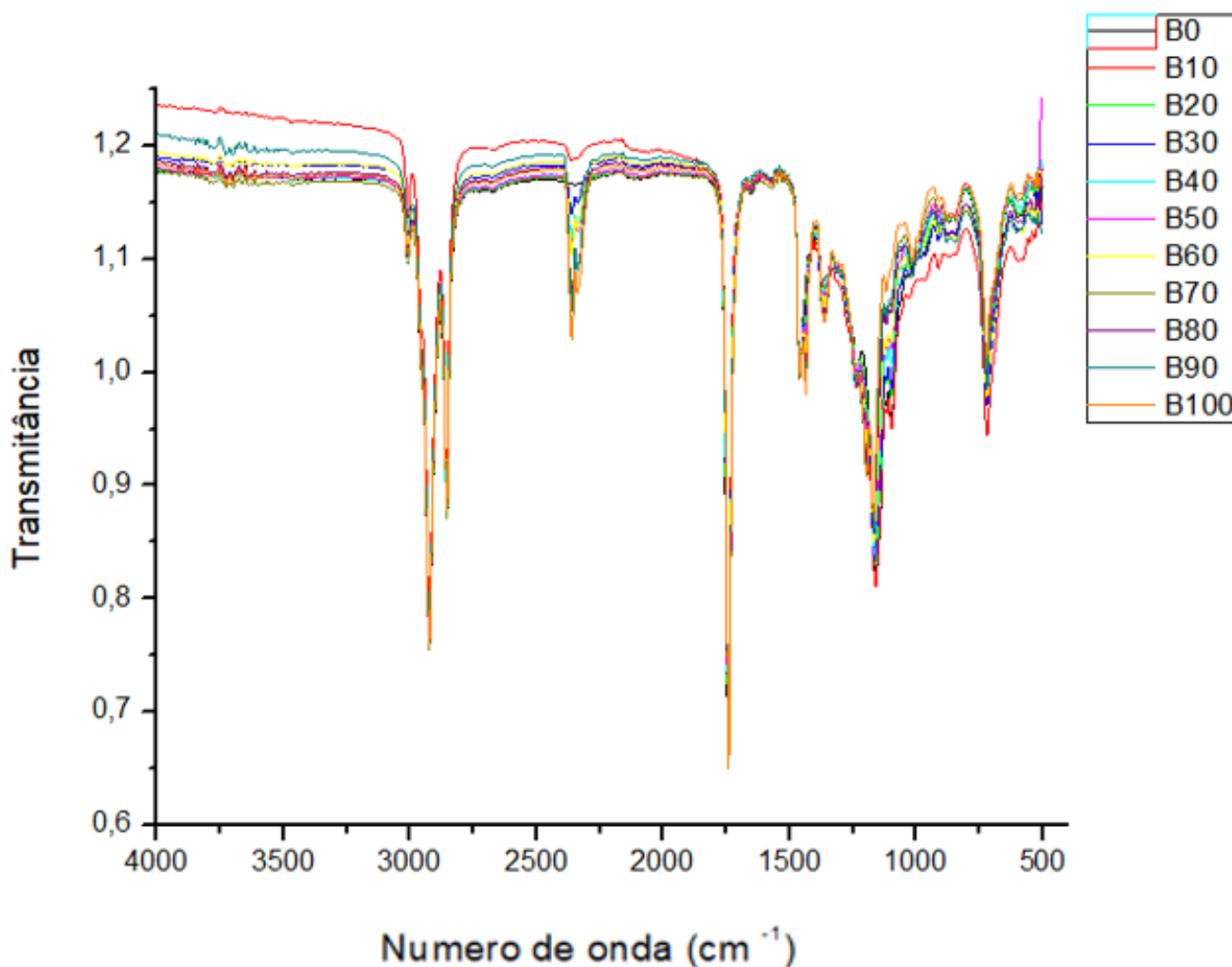
Fonte: Própria

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO EMAG

Nesse trabalho só foi possível analisar a conversão de triglicerídeos em ésteres por meio da técnica de FTIR devido às nossas limitações de equipamentos no LOB. Para tanto contamos com a ajuda de nosso parceiro Prof. José Geraldo Pacheco Junior do LITIEG/UFPE. A partir da análise desses espectros foi possível verificar as variações nas intensidades das bandas de transmitância características de ésteres e de ácidos graxos na região do infravermelho.

Nas Figuras 24 e 25 são ilustrados todos os espectros agrupados referentes às amostras padrão para obtenção da curva de calibração. A Figura 25 se trata da ampliação dos espectros da Figura 24 na região de estudo entre 1500 e 1000 cm^{-1} . É possível verificar nos espectros a ocorrência de transmitância de fraca intensidade em regiões que correspondem a modos vibracionais típicos de alquenos. Desse modo, a banda ao redor de 1655 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de deformação axial da ligação C=C e a banda em cerca de 3010 cm^{-1} às vibrações de deformação axial da ligação C-H da ligação dupla (LADEIRA et al., 2019)

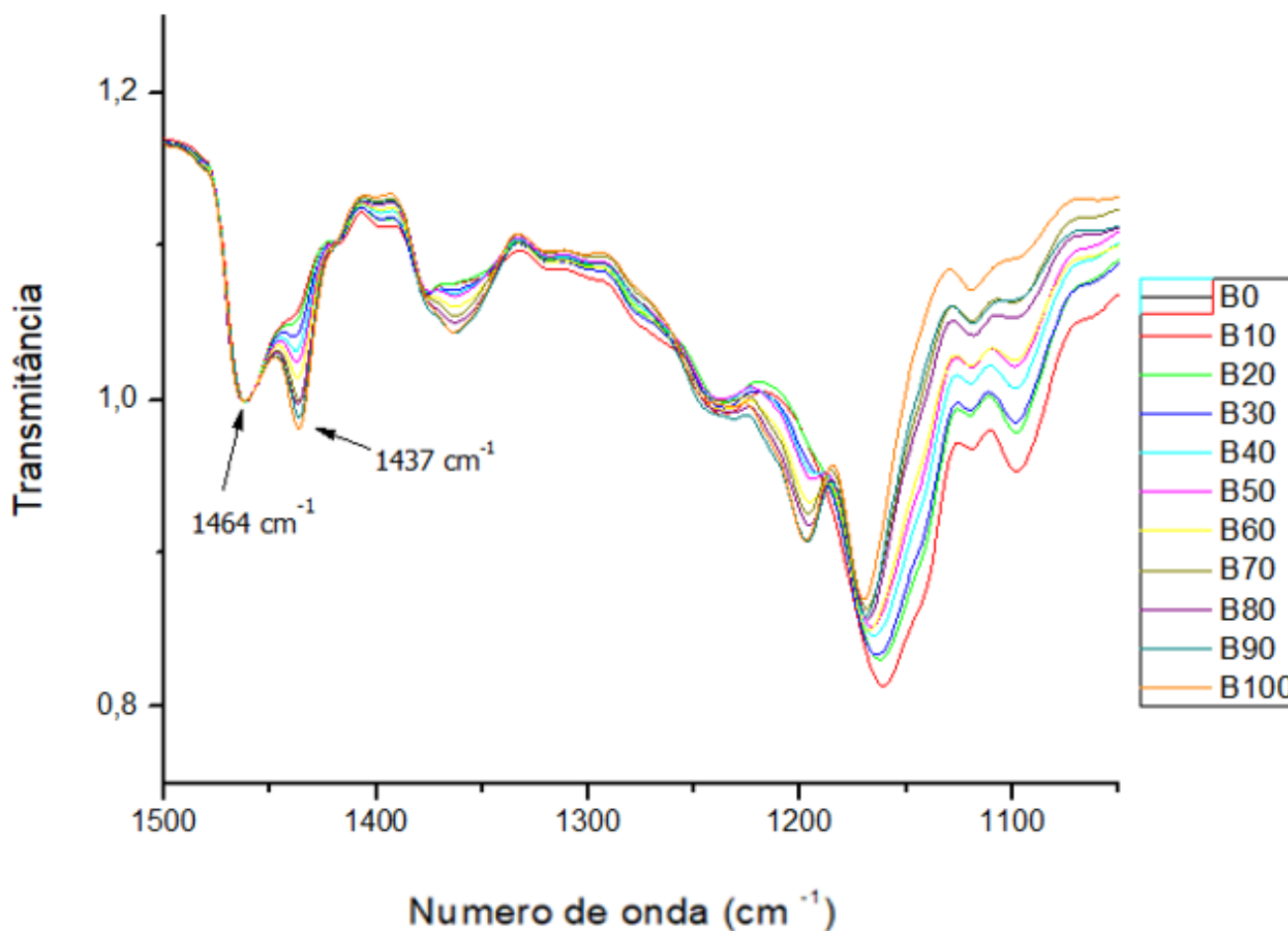
Figura 24: Espectros completos de FTIR das amostras padrão (B0 à B100) usadas para traçar a curva de calibração



Fonte: Própria

Pode-se observar que a banda em 1745 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo carbonila (C=O) e as bandas em 1455 cm^{-1} e atribuídas à deformação angular do CH_3 (NIU, 2017, SANTOS, 2017). A banda em 719 cm^{-1} é referente a sobreposição da deformação angular simétrica no plano e da vibração fora do plano de $(\text{CH}_2)_n$. A banda em 1240 cm^{-1} se refere ao estiramento assimétrico da ligação de C-O-C e está presente tanto no óleo, como no EMAG. As absorções em 1370 e 1172 cm^{-1} são referentes a deformação O- CH_2 , O- CH_3 , respectivamente. Para o biodiesel metílico (ésteres) surge a banda em 1030 cm^{-1} e em 1738 cm^{-1} aparece um pico da carbonila.

Figura 25: Região espectral de FTIR de interesse ampliada das amostras padrão usada para traçar a curva de calibração



Fonte: Própria

A região de 1300 a 900 cm⁻¹ é conhecida como região de "impressão digital" do espectro, que inclui várias bandas acopladas. Essa região foi usada para se fazer a curva de calibração a ser usada posteriormente, a fim de identificar o teor de ésteres em nossas amostras. Para tanto, os espectros das amostras padrão de B0 a B100 foram normalizados em 1464 cm⁻¹ que corresponde à deformação angular simétrica no plano (tesoura) do grupo CH₂. Enquanto isso, o sinal analisado foi o presente em 1437 cm⁻¹, que corresponde a deformação assimétrica do grupos -CH₃ apenas do éster metílico, não sendo essa banda encontrado no éster etílico (REYMAN et al., 2014). Desse sinal analisado, extraiu-se a informação da intensidade do pico e construiu-se a Tabela 6.

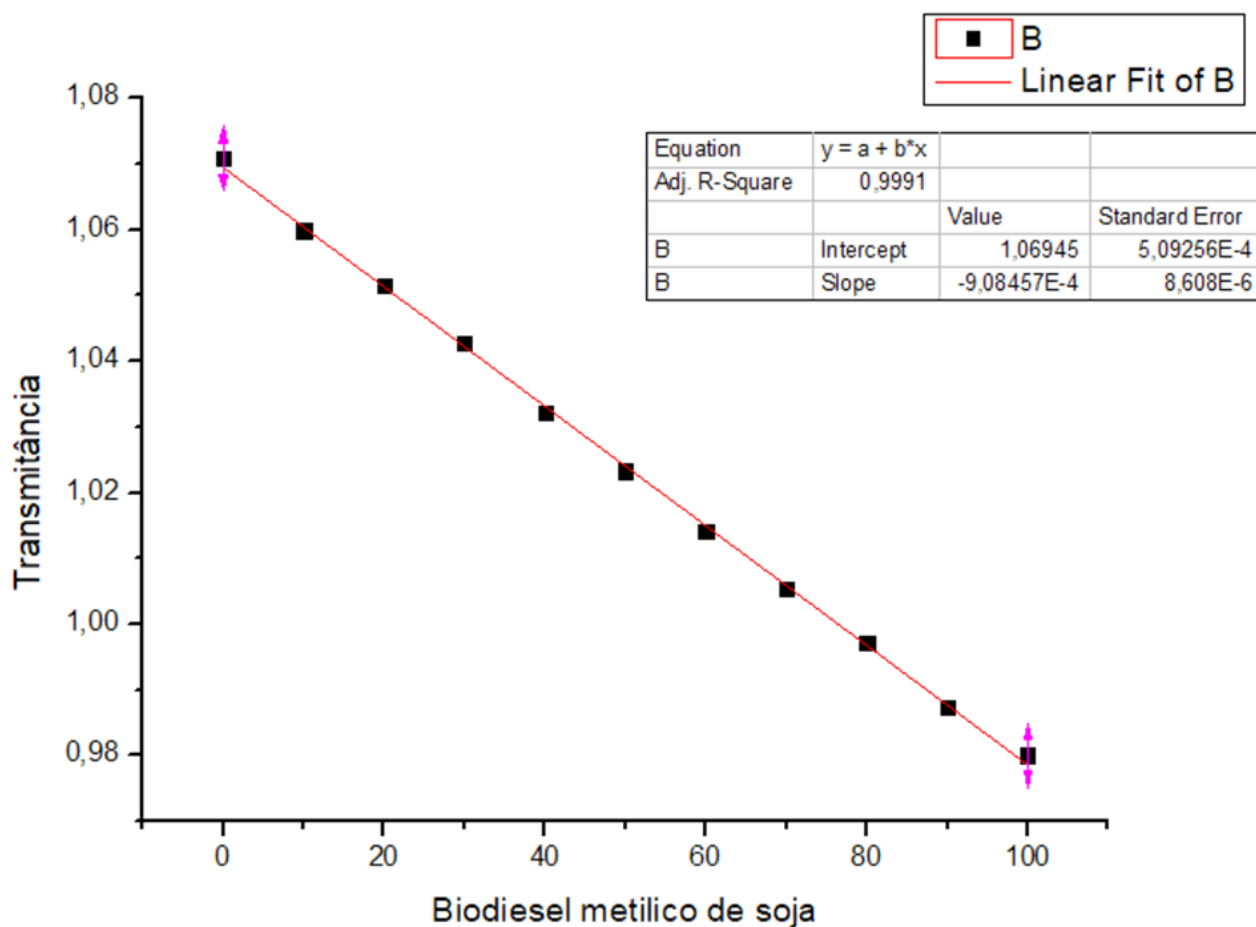
Tabela 6: Dados para a elaboração da curva de calibração.

Curva de calibração	
Amostra	Transmitância (u.a)
B0 (óleo de soja)	1,05959455592484
B10	1,05959455592484
B20	1,05203006434991
B30	1,04263790601431
B40	1,03241982188621
B50	1,02459739169251
B60	1,01394686281705
B70	0,99826539289978
B80	0,99708233033619
B90	0,98772413535460
B100	0,98057231565565

Fonte: Própria

A partir desses dados da Tabela 6, foi construída a curva de calibração para o biodiesel metílico, como pode ser observado na (Fig. 26). A partir da avaliação dos limites de detecção e quantificação, concluímos que a curva de calibração pode ser utilizada para quantificar o teor de biodiesel metílico. Agora que temos essa curva de calibração, o próximo passo será quantificar o teor de éster nas alíquotas coletadas ao longo da reação da síntese do biodiesel metílico e determinar a cinética de reação para cada condição de reação e a conversão de óleo em éster para cada caso. Esse método escolhido se mostrou simples e rápido para determinação do percentual de ésteres metílicos de ácidos graxos.

Figura 26: Curva de calibração de conversão do óleo de soja em biodiesel metílico



Fonte: Própria

4.4.1. Acompanhamento da conversão de triglicerídeos em EMAG

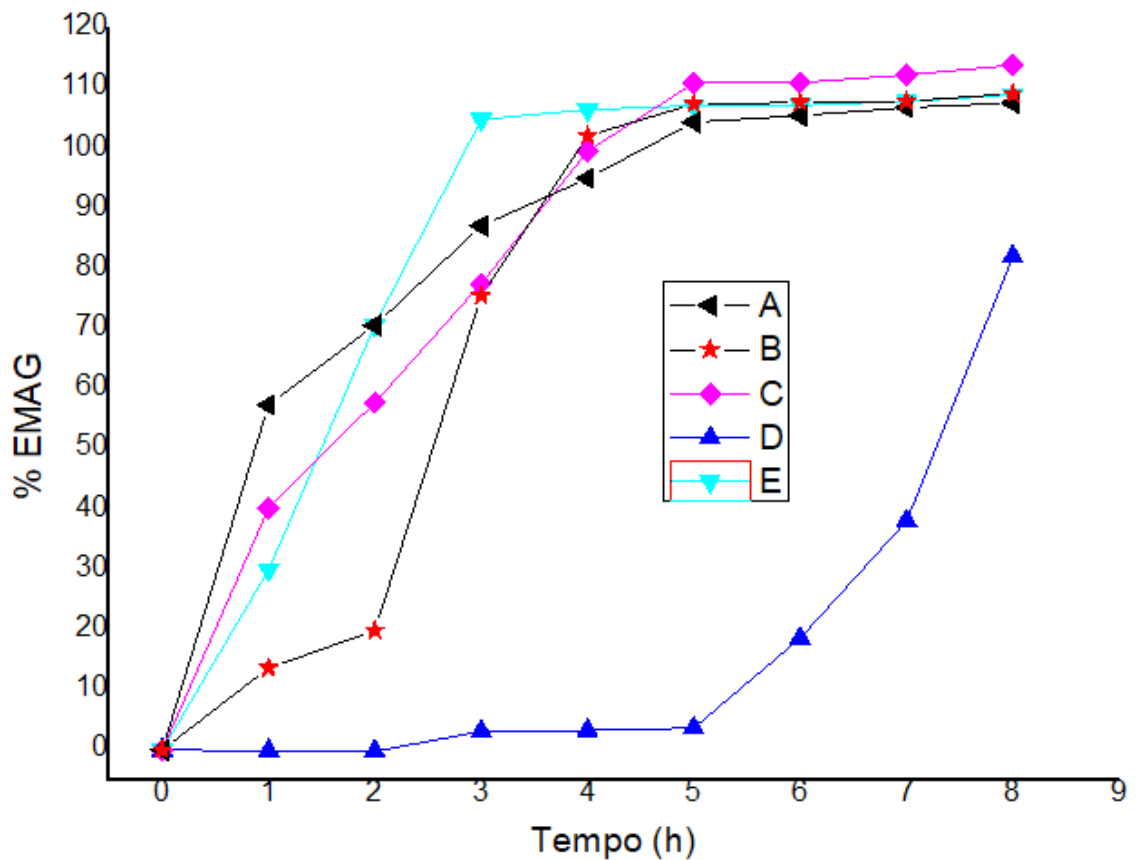
A partir da equação da reta obtida da curva de calibração discutida anteriormente, calculou-se o teor de éster metílico das Reações A-E (Fig. 27). As condições de síntese dessas reações estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7: Tipos de reações (EMAG) com diferentes condições.

Códigos das amostras	Tipo de óleo	CaO (% m/m)	Álcool	I.A (mg KOH)
A	OSR	5	Metanol	0,1
B	OFI	5	Metanol	4,2
C	OFI	10	Metanol	4,2
D	OFlI	5	Metanol	7,0
E	OFlI	10	Metanol	7,0

Fonte: Própria

Figura 27: Acompanhamento da conversão das reações à EMAG



Fonte: Própria

Com exceção da reação D, que demonstrou um bom progresso só a partir de 7 h de reação, as demais condições de reação permitiram uma excelente taxa de conversão do triglicerídeo em EMAG após 2 h de reação, mantendo uma boa conversão acima de 96,5% em 4h de reação (Fig. 27), definido pela ANP para a especificação do biodiesel. Ou seja, foi notória a eficiência do catalisador estudado, mesmo em condições de elevada acidez, como foi o caso do OFII com IA = 7,0 mg/g de amostra na Reação E. Entretanto, precisamos lembrar que nesse caso, foi necessário dobrar a quantidade de catalisador (10%) utilizado nas demais reações (5%), já que ao usar esse mesmo óleo OFII com 5% de catalisador na Reação D, só foi possível observar um teor de éster de 80% após 8 h de reação.

4.4.1.1 Avaliação da Eficiência da Síntese de Biodiesel pela Rota Etílica

Usando das condições similares da Reação A, ao se converter o OSR em biodiesel com o catalisador CaO-sururu (5%), usando a rota metílica descrita até aqui, procedeu-se com a Reação F usando o etanol (Tabela 8).

Tabela 8: Tipos de reações (EEAG)

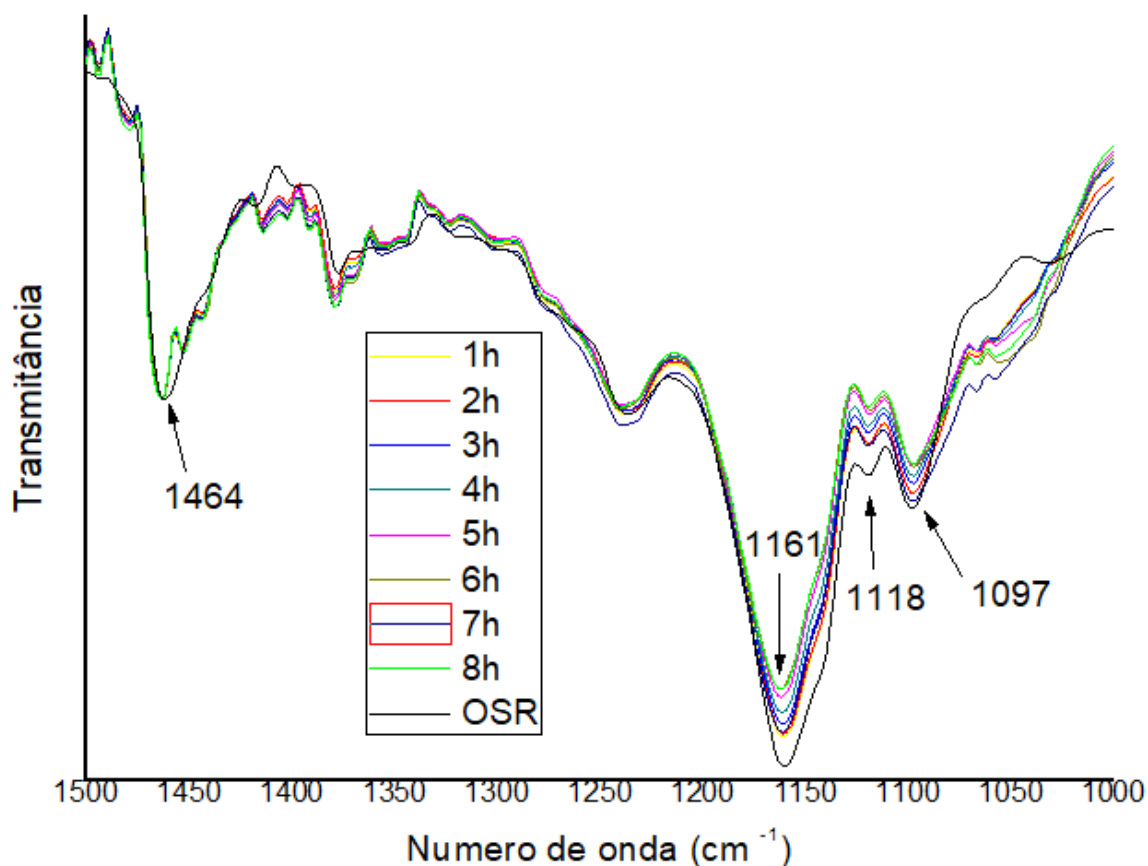
Códigos das amostras	Tipo de óleo	CaO (% m/m)	Álcool	I.A (mg KOH)
F	OSR	5	Etanol	0,1

Fonte: Própria

Diferente do caso discutido no item anterior, não foi possível criar uma curva de calibração para a conversão do triglicerídeo presente no óleo para ésteres uma vez que não conseguimos um padrão do B100-etílico. Precisaríamos desse padrão para fazer as soluções padrão de B0 até B100, variando a concentração do biodiesel etílico no óleo de soja.

Apesar disso, foi possível observar também que o espectro de OSR (Fig. 28), não se sobrepoe completamente ao espectro etílico, o que nos leva a crer que houve uma evolução da reação com o passar do tempo de refluxo, podendo afirmar dessa forma que houve a conversão dos triglicerídeos presentes no óleo a ésteres etílicos.

Figura 28: Espectro de FTIR das reações por rota etílica e espectro do óleo de soja usado para comparação.

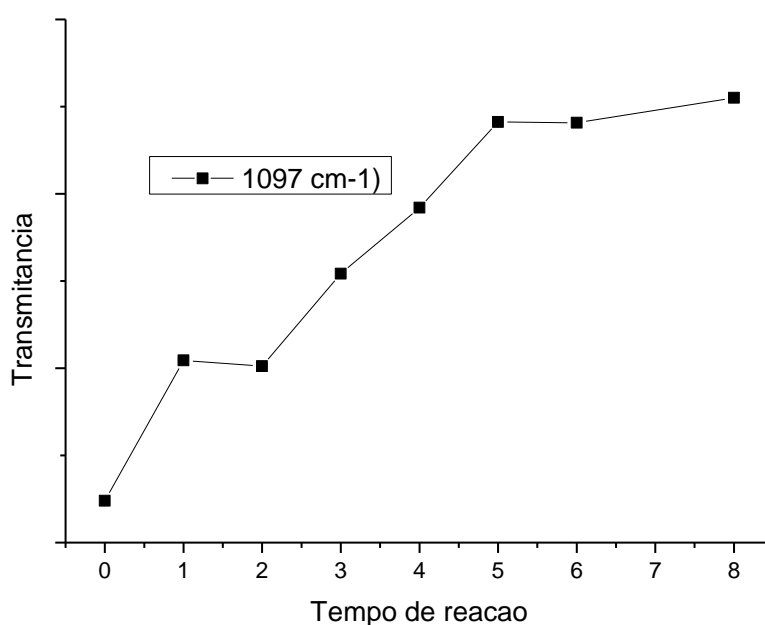


Fonte: Própria

Comparando o espectro de FTIR do EEAG (Fig. 28), foi visto que a rota etílica apresentou algumas bandas diferentes dos espectros do EMAG (Fig. 25). Deve-se notar que a banda em 1437 cm^{-1} é correspondente exclusivamente à deformação assimétrica do grupo CH_3 , sendo possível detectar apenas em ésteres metílicos, mas não em éster etílico. Enquanto isso, a literatura (NIU et al., 2017) aponta a existência de uma banda em 1035 cm^{-1} , que é atribuído ao C-O-C vibração de alongamento simétrico, que é detectada apenas éster etílico. Então, essas duas bandas poderiam ser usadas para diferencia a existência de éster metílico e éster etílico. No nosso caso, ao se analisar o FTIR do EEAG (Fig. 28), não conseguimos identificar C-O-C vibração de alongamento simétrico exatamente nessa região de 1035 cm^{-1} . Ao invés disso, encontramos algumas bandas que mudaram progressivamente a intensidade com o passar do tempo de reação, ao se normalizar todos os espectros na região de 1464 cm^{-1} , como fizemos com o EMAG. Nos referimos as bandas em 1161 , 1118 e 1097 cm^{-1} .

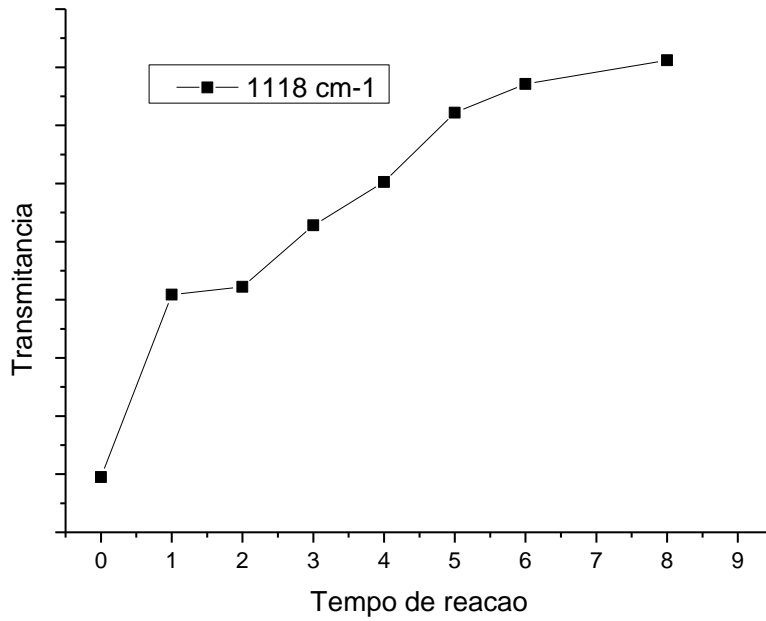
cm^{-1} . A banda em 1161 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento do grupamento C-O. Nesse caso, os gráficos a seguir mostram os valores das intensidades de cada uma dessas 3 bandas selecionadas com o evoluir do tempo de reação (Fig. 29) e (Fig.31). Vale ressaltar que nesses espectros não temos os dados do espectro da amostra na 7ª hora da reação e que o que chamamos de tempo=0 se refere ao óleo de soja.

Figura 29: Acompanhamento da conversão do óleo de soja ao EEAG ao acompanhar o pico em 1097 cm^{-1} . O ponto no tempo zero, se refere ao óleo de soja puro.



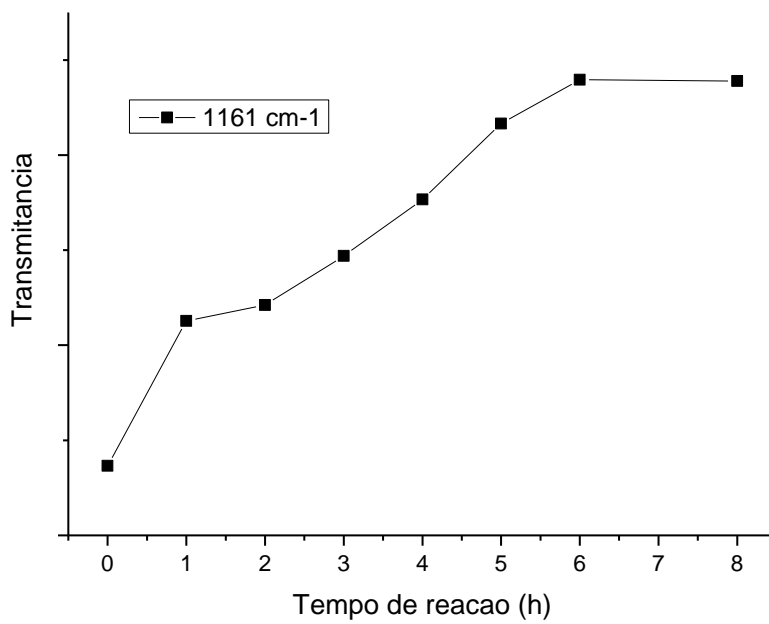
Fonte: Própria

Figura 30: Acompanhamento da conversão do óleo de soja ao EEAG ao acompanhar o pico em 1118 cm^{-1} . O ponto no tempo zero, se refere ao óleo de soja puro.



Fonte: Própria

Figura 31: Acompanhamento da conversão do óleo de soja ao EEAG ao acompanhar o pico em 1161 cm^{-1} . O ponto no tempo zero, se refere ao óleo de soja puro.



Fonte: Própria

Avaliando o comportamento dessas 3 curvas, é possível perceber que houve um avanço na formação do EEAG com o passar do tempo. Além disso, a curva se apresenta mais acentuada até a 6ª hora de reação e depois disso, até a 8ª hora de reação, ela continua mostrando uma evolução, mas de modo menos acentuado.

Infelizmente não temos a curva de calibração para o EEAG, o que poderia nos dar informações quantitativas dessa conversão, mas ao menos temos uma garantia, mesmo que de modo qualitativo, de que o nosso catalisador também apresentou eficiência na conversão do triglicerídeo do óleo neutro de soja em ésteres etílicos, que poderíamos em breve chamar de biodiesel etílico, caso atendam as especificações da ANP.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi apresentado uma proposta de um catalisador heterogêneo a base de CaO, obtido a partir da calcinação dos resíduos de sururu. Estudamos sua ação catalítica e condições ideais para a reação de transesterificação do óleo de soja e de fritura em ésteres metílicos/etílicos. Para efeito de sua ação em condições extremas, usamos o CaO-sururu em 3 amostras de óleo, sendo uma de óleo de soja (OSR) e 2 amostras de óleo de fritura com diferentes índices de acidez (OFI e OFII): 0,1, 4,2 e 7,0 mg de KOH/g de amostra, respectivamente.

O avanço da reação foi analisado de modo qualitativo pelo consumo do óleo de partida e consequente produção dos éteres por meio da CCD. A partir dessa técnica, de modo qualitativo, observou-se que ao se usar uma razão molar de álcool:óleo de 18:1 e uma quantidade do CaO-sururu em 5% m/m, houve comprovada eficiência do catalisador e um aumento na velocidade de reação ao se processar o óleo de soja e o óleo de fritura com OFI.

Usando a técnica de FTIR podemos fazer uma análise quantitativa de conversão dos triglicerídeos presentes no óleo, em ésteres metílicos. Com essa técnica, observa-se que nas condições de síntese estudadas, o catalisador proposto aparenta ter uma eficiência catalítica de conversão do óleo de soja refinado OSR em apenas 1 h de refluxo, e uma conversão acima de 96% com 3 h de refluxo ao se usar o óleo de fritura com acidez moderada (OFI, IA=4,2 mg KOH/g amostra). Ao se usar o óleo de fritura com maior acidez (OFII, IA=7,0 mg KOH/g amostra) percebeu-se que na condição de 5% de catalisador, quase não se observa reação. Entretanto, ao se dobrar essa quantidade catalítica para 10%, a velocidade de reação aumentou consideravelmente sendo possível um teor de 95 % de éster com 4 h de reação.

O nosso catalisador também mostrou eficiência catalítica ao se usar o etanol no lugar do metanol, nas mesmas condições de síntese ao se usar o óleo de soja refinado (OSR). Essa conclusão pode ser feita pela análise dos espectros de FTIR do EEAG ao longo das 8 h de refluxo. Infelizmente, por falta de uma amostra padrão de B100-etílico, não foi possível obter uma curva de calibração e consequentemente uma análise quantitativa dessa conversão do óleo de soja em EEAG. Entretanto, qualitativamente, tanto pela análise das placas de CCD, como pela análise dos espectros de FTIR, podemos afirmar que houve uma evolução da conversão dos

triglicerídeos em ésteres etílicos, na qual após 6 h de refluxo a curva de cinética de reação parece ser menos acentuada, mas ainda mostra que a reação continua avançando na 8ª h de reação. Isso atesta a eficiência de nosso catalisador heterogêneo CaO-sururu presente em 5% (m/m) na conversão do óleo de soja em ésteres etílico, de mesmo modo como se deu com os ésteres metílicos.

A catálise heterogênea, durante todo seu processo, se mostrou bastante eficaz, comprovando ser uma síntese menos agressiva ao meio ambiente por tratarmos de 2 resíduos como matérias primas essenciais para produção de um biocombustível, o óleo de fritura e um resíduo pesqueiro. Isso se evidencia eficaz e saudável na esfera econômica e sobretudo na questão ambiental. Além disso, ao comparamos o processamento do produto final com a catálise homogênea, percebemos que com esse nosso catalisador não geramos efluentes para termos o biodiesel tratado, podendo ser o catalisador removido da reação pelo simples processo de centrifugação. Além disso, quando o óleo de alta acidez foi submetido na catalise homogênea foi difícil observar a separação de fases, havendo emulsificação no funil após as lavagens, demonstrando não ser vantajoso a utilização da catalise homogênea com óleo ácido para produção de biodiesel. Outra vantagem ambiental e econômica referente a catalise heterogênea é pelo fato de podermos propor o reaproveitamento de nosso catalisador, já que ele mantém ativo sua composição de CaO, de acordo com as análises feitas de FTIR e DRX do catalisador recuperado ao término da reação.

Como perspectiva para escrita do artigo, será feito posteriormente um estudo da cinética de reação, utilizando a técnica de FTIR, para cada curva de reação de A-E. Também iremos obter um padrão de biodiesel etílico para traçar a curva de calibração para a conversão de triglicerídeo em ésteres etílicos, e a partir desse padrão será construída a da curva de calibração para o biodiesel etílico, para determinar a cinética de reação a fim de validar a eficiência catalítica de nosso catalisador heterogêneo proposto usando etanol como álcool reagente.

6 REFERÊNCIAS

- ANTONIASI, Juliana Lívi. **A difração de raios X com o método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA**. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ANTP (2016). **Relatório geral de mobilidade urbana 2006**. Associação Nacional de Transportes Públicos, São Paulo.
- ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2021. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 06 junho 2021.
- BEJAN, C. C. C.; SILVA, A. M. Proposta de produção de biodiesel em Pernambuco a partir de óleo de fritura. **Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica**, Recife, v. 7, p. 272-285, 2010.
- BOTELHO, C. A. V. de A. **Viabilidade técnica e aspectos ambientais do biodiesel ético de óleos residuais de fritura**. 2012, 121 f. Dissertação (Mestrado em Energia). Energia, Universidade de São Paulo, São Paulo, USP, 2012.
- BRASIL. Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira**; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e dá outras providências.
- BRASIL. ANP, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Biodiesel**. Maio de 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em 12 de julho de 2021>.
- BRANDÃO, K. S. R. et al. Produção de biodiesel por transesterificação do óleo de soja com misturas de metanol-etanol. In: **Annals of I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel. Brasília: Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel**. 2007.
- CARDOSO, Claudia Cristina et al. Residue-Based CaO Heterogeneous Catalysts from Crab and Mollusk Shells for FAME Production Via Transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 4, p. 756-767, 2020.
- CAVALCANTI, A. D. S. **Estudo do uso de resíduos pesqueiros como catalisadores heterogêneos na síntese de biodiesel**. Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife, p. 130. 2018.
- CORDEIRO, Claudiney Soares et al. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química nova**, v. 34, n. 3, pág. 477-486, 2011.
- COSTA JR, Ezequiel de Souza; MANSUR, Herman Sander. Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico) reticuladas quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido. **Química Nova**, v. 31, p. 1460-1466, 2008.

COSTA, Patrícia Pinto Kalil Gonçalves. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. **Embrapa Agroenergia-Documentos (INFOTECA-E)**, 2011.

DIB, H; F. **Produção de Biodiesel a partir do óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura de um motor gerador**. Dissertação obtenção de título de mestre, Ilha Solteira (SP), 2010.

FERREIRA, Fernanda Yashiro et al. Biodiesel: potencializador da performance brasileira no mercado energético internacional. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 3, n. 5, 2006.

LADEIRA, L. P. et al. **Reaproveitamento do óleo residual de fritura para a produção de biodiesel via catálise ácida e básica**. Universidade de Vassouras. Uberlândia, p.6. 2019.

LEÓN-REINA, Laura et al. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 30-36, 2013.

LIMA, P.C.R. **O Biodiesel e a Inclusão Social**. Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados, Brasília, 2004.

MIYASHIRO, Caroline Sayury et al. Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos residuais. **Revista brasileira de energias renováveis**, v. 2, n. 3, 2013.

NIU, Shengli et al. Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. **Energy conversion and management**, v. 149, p. 495-504, 2017.

NOGUEIRA, G. R. e BEBER, J. Proposta de metodologia para o gerenciamento de óleo vegetal residual oriundo de frituras. Disponível em:http://www.unicentro.br/graduacao/deamb/semana_estudos/pdf

OLIVEIRA, Carlos de Jesus de. **Estudo da eficiência do digliceróxido de cálcio a partir da casca de ovo e glicerina bruta como catalisador na síntese de biodiesel de óleos residuais**. Universidade Federal do Paraná. Palotina, p.96.2018.

PARENTE, Expedito José de Sá: "Produção Nacional do Biodiesel", Atlas, São Paulo, 2003

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.

RATHMANN, Régis et al. Biodiesel: uma alternativa estratégica na matriz energética brasileira. **II Seminário de Gestão de Negócios**, v. 1, 2005.

REYMAN, Dolores et al. A new FTIR method to monitor transesterification in biodiesel production by ultrasonication. **Environmental chemistry letters**, v. 12, n. 1, p. 235-240, 2014.

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

SANTOS, M. F. V. et al. Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al₂O₃). **Holos**, v. 1, p. 241-254, 2017.

SANTOS, Mauricio Xavier; DA SILVA, José Geraldo Ferreira. Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel Utilization of residual frying oil in biodiesel production. **REMEA-Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, v. 33, n. 1, p. 299-306, 2016.

SEFFF, L.; FOLGUERAS, M. V.; HOTZA, D. Hidratação do cimento CP V ARI-RS: Influência da água nas reações de hidratação. In: **Congresso brasileiro de cerâmica**. 2005. p. 1-12.

SILVA, Patricia de Lima Morais da. **Estudo da catálise básica na obtenção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

TEIXEIRA, Milena Carvalho; TAOUIL, Desiely Silva Gusmão. Biodiesel: uma energia alternativa e verde. **Vértices**, v. 12, n. 3, p. 17-40, 2010.

VISENTAINER, J. V.; SANTOS JUNIOR, O. de O. **Aspectos Reacionais e da Química Analítica na Produção e Controle de Qualidade do Biodiesel de Óleo e Gorduras**. Editora da UEM, 2013.

WITOON, Thongthai. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3291-3298, 2011.

YANAGISAWA, Yasunori; KASHIMA, Shin-ichi. Interaction of CO with CaO surfaces: A TPD and FTIR study. **Surface science**, v. 454, p. 379-383, 2000.

ZHANG, Y. et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. **Bioresource Technology**, v.89, n.1, p.1-16, 2003.