



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

OTÁVIO MARIOTTO SILVA

**Produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba com uso de
catalisador heterogêneo de baixo custo**

Rosana

2022

Otávio Mariotto Silva

**Produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba com uso de
catalisador heterogêneo de baixo custo**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia da Faculdade de Engenharia e Ciências - Câmpus de Rosana, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia de Energia.

Orientadora: Profa. Dra. Andréia Fátima Zanette

Rosana

2022

S586p

Silva, Otávio Mariotto

Produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba com uso de catalisador heterogêneo de baixo custo : produção de biodiesel a partir do óleo de macaúba com uso de catalisador heterogêneo de baixo custo / Otávio Mariotto Silva. -- Rosana, 2022

47 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia de Energia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana

Orientadora: Andréia Fátima Zanette

1. Biodiesel. 2. Macaúba. 3. Catalisador heterogêneo. I. Título.

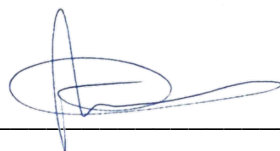
Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Engenharia e Ciências, Rosana. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

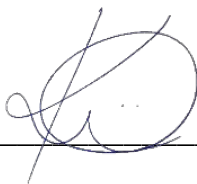
Otávio Mariotto Silva

**Produção de biodiesel a partir de macaúba com uso de catalisador
heterogêneo de baixo custo**

Aprovado em: 18 de Julho de 2022.



Prof. Dra. Andréia Fátima Zanette



Prof. Dr. Kleber Rocha de Oliveira



Prof. Dr. José Francisco Resende da Silva

Dedico este trabalho a Deus,
à família e aos amigos.

Agradecimentos

Dedico os meus primeiros e principais agradecimentos a Deus, O qual por misericórdia tem me dado forças e sabedoria em todos os momentos da graduação, além de Seus preciosos ensinamentos, os quais perdurarão para toda a eternidade, firmados em meu coração.

Agradeço a meus pais, Marcos Barbosa e Mônica Caviquioli, que me forneceram além de recursos, amor em todos os ciclos do meu curso, indispensáveis na minha formação. Lhes agradeço por todos os conselhos, ensinamentos e suporte.

Agradeço aos meus irmãos Giovani Caviquioli e Júlio Mariotto, bem como suas esposas, Roberta Brasil e Alessandra Moraes, fornecendo todo o apoio necessário para minha graduação.

Agradeço aos meus irmãos e irmãs de graça, Acácio Xavier, Vitor Nonato, Eber Roque, Silas Nonato, Patrick Vaz, Milena Marques, Larissa Godoy, Letícia Ortiz, Leonardo Farias, Enrique Lima, Jonas e Lucas Xavier.

Agradeço aos meus familiares de consideração na cidade de Rosana, Lázaro Sozim e seus filhos, Bruna Sozim e Gustavo Sozim. Também à Leonice Corrêa e Augusto, Diego Maciel, Leandro Bonifácio, Larissa Prado e Stefany Milena.

Agradeço aos meus colegas de faculdade, que foram auxílios indispensáveis para a formação, Jane Ianuchauskas, Samantha Nogueira, Guilherme Lopes, Júlia Vilalva e Ana Caroline Borges, além dos professores do curso de engenharia de energia, e aos meus colegas de empresa júnior – Fontes.

À minha orientadora e professora Andréia Fátima Zanette, que aceitou me orientar desde o desenvolvimento da primeira iniciação científica, até o trabalho de conclusão de curso. Agradeço a disponibilidade, as dicas, os ensinamentos e a parceria compartilhada ao longo desses anos.

À toda UNESP, em especial ao campus experimental de Rosana. Sua impecável gestão, estrutura, organização e profissionais de todos os segmentos que merecem reconhecimento, bem como o laboratório da Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da

UNESP, no departamento de Química, no Campus de Presidente Prudente, pela disposição para ajudar nas análises cromatográficas.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) pela doação do subsídio principal desta pesquisa, o óleo de amêndoa de macaúba.

“Há para todas as cousas, um tempo determinado por Deus”.

Eclesiastes 3

RESUMO

A dependência mundial de combustíveis para manter o desenvolvimento social e econômico motiva um aumento significativo na demanda do setor energético, expandindo-se a cada ano por consequência do rápido crescimento populacional. Segundo os estudos da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), setores como de transporte, agropecuária, mineração, entre outros, são responsáveis por movimentar aproximadamente 63 bilhões de litros apenas de óleo diesel em 2022, e havendo uma perspectiva de crescimento de 500 milhões de litros para o ano de 2023. Porém, utilizar combustíveis fósseis em larga escala tem elevado o temor da falta de matéria-prima para os anos vindouros, visto que não são renováveis. Não menos importante, outro fator a ser levado em consideração são as mudanças climáticas causadas tanto pela sua extração, quanto pelo seu uso. De acordo com a perspectiva supracitada, o biodiesel já é uma alternativa por ser um combustível proveniente de produtos naturais o que o torna renovável, além de apresentar características excelentes comparadas aos combustíveis oriundos do petróleo. O biodiesel é obtido por meio da reação de transesterificação onde ocorre a transformação de ácidos graxos, presentes em óleos, que reagem com álcoois com o auxílio de um catalisador, resultando em ésteres, que são utilizados como biodiesel e glicerol. Tendo em vista os dados considerados e, em virtude do cenário mundial de combustíveis, faz-se necessário o aprofundamento de pesquisas relacionadas ao setor de biocombustíveis para auxiliar o país no desenvolvimento econômico, social e ambiental. O objetivo deste trabalho é avaliar os principais parâmetros que influenciam diretamente na produção de biodiesel em um processo com fluxo contínuo, com uso de óleo de macaúba e metanol como reagentes e óxido de cálcio a partir da calcinação da casca de ovo de galinha como catalisador heterogêneo. Os resultados obtidos neste trabalho são promissores e aparecem como uma alternativa ao processo convencional de produção de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. Catalisador heterogêneo de baixo custo. Óleo de Macaúba.

ABSTRACT

The global dependence on chemical substances to maintain social and economic development motivates a significant increase in the energy sector, expanding every year as a result of rapid population growth. According to studies by the Energy Research Company (EPE), sectors such as transport, agriculture, mining, among others, are responsible for moving approximately 63 billion liters of diesel oil alone in 2022, and there is a prospect of growth of 500 million liters for the year 2023. However, using fossil fuels on a large scale has raised the fear of lack of raw materials for future years, since they are not renewable. Not least, another factor to be taken into account is the climate change caused by both its extraction and its use. Taking into account the aforementioned perspective, biodiesel is already an alternative because it is a fuel from natural products, which makes it renewable, in addition to presenting excellent characteristics compared to fuels from petroleum. Biodiesel is obtained through transesterification reaction, where the transformation of fatty acids, present in oils, that react with and alcohols occurs with the aid of a catalyst, resulting in esters, which are used as biodiesel and glycerol. In view of the data considered and, due to the world scenario of fuels, it is necessary to deepen research related to the biofuel sector to help the country in economic, social and environmental development. The objective of this work is to evaluate the main parameters that directly influence the production of biodiesel in a continuous flow process, using macaúba oil and methanol as reagents and calcium oxide from calcined chicken eggshell as a heterogeneous catalyst. The results obtained in this work are promising and appear as an alternative to the conventional process of biodiesel production.

KEY WORD: Biodiesel. Low cost heterogeneous catalyst. Macauba oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Simplificação do processo de transesterificação.	18
Figura 2 - Etapas da reação de transesterificação.....	19
Figura 3 – O fruto da macaúba.	20
Figura 4 – Representação esquemática de um reator de fluxo contínuo.	25
Figura 5 - Mufla utilizada para calcinação da casca de ovo.....	27
Figura 6 - Aparato utilizado na reação da transesterificação.....	33
Figura 7 - Fluxograma do processo de purificação do biodiesel.	36
Figura 8 - Resultados dos ensaios MEV, ampliados em 100, 400, 2,5 Mil e 10Mil.	38
Figura 9 - Resultados do ensaio no cromatógrafo gasoso.	40
Figura 10 - Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial x mostrando a significância das variáveis.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição dos óleos da macaúba.	21
Tabela 2 - Comparação da reação de transesterificação via rota etílica e metílica.	22
Tabela 3 - Composição química da casca de ovo de galinha.	23
Tabela 4 - Lista dos produtos utilizados para a produção e caracterização.....	27
Tabela 5 - Modelo com as variáveis do planejamento experimental.	33
Tabela 6 - Modelo com as variáveis codificadas do planejamento experimental.	34
Tabela 7 - Resultado do índice de acidez e densidade do óleo de macaúba.....	38
Tabela 8 - Matriz experimental e resultados obtidos de acordo com o planejamento fatorial.....	39
Tabela 9 - ANOVA para as médias em conversão de ésteres metílicos utilizando casca de ovo como catalisador.	41
Tabela 10 - Coeficiente de regressão.....	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO	16
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1. CENÁRIO DE COMBUSTÍVEIS E BIODIESEL NO BRASIL	17
3.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	18
3.3. ÓLEO DE MACAÚBA.....	19
3.4. ÁLCOOL/ METANOL	21
3.5. CATALISADORES	22
3.5.1. Catalisadores Homogêneos	22
3.5.2. Catalisadores Heterogêneos	23
3.6. FATORES DE INFLUÊNCIA NA PRODUÇÃO	24
3.6.1. Temperatura de reação	24
3.6.2. Razão Molar	24
3.6.3. Tipo de reator	25
3.7. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4. METODOLOGIA	26
4.1. MATERIAIS	26
4.2. EQUIPAMENTOS	27
4.3. MÉTODOS UTILIZADOS	29
4.3.1. Caracterização do óleo de macaúba	29
4.3.2. Determinação de densidade	30
4.3.3. Preparo e caracterização do catalisador	31
4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
4.5. PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS	33
4.6. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL	36
4.7. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. ÓLEO DA MACAÚBA	37
5.2. CATALISADOR HETEROGÊNEO.....	38
5.3. BIODIESEL	39
6. CONCLUSÃO	42
6.1. TRABALHOS FUTUROS	43

7. REFERÊNCIAS	44
-----------------------------	----

1. INTRODUÇÃO

A dependência mundial de combustíveis para manter o desenvolvimento social e econômico motiva um aumento significativo na demanda do setor energético, expandindo a cada ano por consequência do rápido crescimento populacional (YAŞAR, 2019). Porém, utilizar combustíveis fósseis em larga escala tem elevado o temor da falta de matéria-prima para os anos futuros, visto que não são renováveis. Não menos importante, outro fator a ser levado em consideração são as mudanças climáticas causadas tanto pela sua extração, quanto pelo seu uso (SILVA; PAULA, 2009). Sendo assim, ao longo dos anos este tem sido um assunto de interesse para intensificar a busca por fontes alternativas de energia (LITERATE; INDONESIA, 2020).

Segundo os estudos da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), setores como de transporte, agropecuária, mineração, entre outros, são responsáveis por movimentar aproximadamente 63 bilhões de litros apenas de óleo diesel em 2022, e havendo uma perspectiva de crescimento de 500 milhões de litros para o ano de 2023 (EPE, 2022).

Levando em consideração a perspectiva supracitada, o biodiesel já é uma alternativa por ser um combustível proveniente de produtos naturais o que o torna renovável (MANSIR et al., 2018). O biodiesel apresenta características excelentes comparadas aos combustíveis oriundos do petróleo (POPA, 2018), além de ser ambientalmente eficiente, com baixa emissão de carbono na atmosfera, baixa toxicidade, menor emissão de enxofre, possui biodegradabilidade e é um combustível renovável (PIKER et al., 2016).

Apesar dos benefícios, o biodiesel ainda apresenta um elevado custo de produção devido, principalmente, ao alto custo da matéria-prima (GLISIC; ORLOVIĆ, 2014). Desta forma, a busca por óleos naturais e catalisadores de baixo custo beneficia não só o meio ambiente como também na melhoria econômica dos preços elevados do biodiesel (HAMZE; AKIA; YAZDANI, 2015).

Na produção do biodiesel alguns óleos são mais utilizados devido a sua disponibilidade e composição que resultam em alto rendimento e um produto que segue as normas da Agência Nacional do Petróleo (ANP). Porém, por se tratarem de produtos comestíveis como soja e linhaça, acabam atingindo diretamente o mercado alimentício (GLISIC; ORLOVIĆ, 2014). A fim de evitar tal competição, estudos recentes estão utilizando fontes alternativas de óleo que possuam a mesma qualidade e com a vantagem de não competirem com a alimentação (MISHRA; GOSWAMI, 2018). Uma alternativa

para tal situação é o uso do óleo de macaúba que é encontrado com abundância em todo o território brasileiro (BORGES et al., 2016).

O biodiesel é obtido por meio da reação de transesterificação onde ocorre a transformação de ácidos graxos, presentes em óleos, e álcoois de cadeia curta, com o auxílio de um catalisador (LING et al., 2019) resultando em ésteres, que são utilizados como biodiesel, e glicerol, produto residual do processo (GERIS et al., 2007). Vários fatores influenciam na reação, tais como tempo e temperatura de reação, o tipo de álcool, a fração molar óleo:álcool, concentração dos catalisadores utilizados no processo (FAROOQ; RAMLI, 2015).

Usualmente nos processos produção de biodiesel são utilizados álcoois de cadeia curta como o metanol e etanol. O metanol, apesar de ser proveniente de combustíveis fósseis, apresenta cadeia carbônica curta o que facilita a reação de transesterificação, tornando o processo mais eficiente (MELO, 2012). Em contrapartida, o uso de etanol na produção de biodiesel torna-se ambientalmente mais viável.

Tendo em vista os dados considerados e, em virtude do cenário mundial de combustíveis, faz-se necessário o aprofundamento de pesquisas relacionadas ao setor de biocombustíveis a fim de auxiliar o país no desenvolvimento econômico, social e ambiental.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar os principais parâmetros que influenciam diretamente na produção de biodiesel em um processo com fluxo contínuo, com uso de óleo de macaúba e metanol como substratos da reação e óxido de cálcio a partir da casca de ovo calcinada como catalisador heterogêneo, como proposta de alternativa de produção de biodiesel com foco na economia em comparação ao processo convencional. A fim de atingir o objetivo foram realizados os seguintes passos:

- Tratamento e caracterização físico-química do óleo da amêndoa da macaúba;
- Tratamento e caracterização do óxido de cálcio a partir da casca do ovo;
- Estudo das variáveis que influenciam a reação por meio de um planejamento experimental fracionário 2^{4+1} ;
- Produção de biodiesel por meio de transesterificação por meio do catalisador heterogêneo;

- Preparo do combustível e separação dos resíduos processuais do biodiesel;
- Análise do resultado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CENÁRIO DE COMBUSTÍVEIS E BODIESEL NO BRASIL

Os motores de combustão interna, devido a sua operação, emitem gases residuais no processo. Motores movidos à diesel não são diferentes, lançam os gases não utilizados e residuais do processo na atmosfera, como o dióxido de carbono (CO₂) (PERARO et al., 2021). No Brasil, essas emissões acabam acentuando drasticamente a qualidade do ar atmosférico não só de grandes centros urbanos, mas a longo prazo, nas demais regiões (DRUMM et al., 2013).

A produção de biocombustíveis, em especial o biodiesel, vem se tornando um forte aliado para o desenvolvimento da economia no âmbito nacional, visto que suas contribuições vão além da econômica, mas também contribuem consideravelmente no desenvolvimento social e ambiental (FERREIRA et al., 2014). Um fator que contribuiu consideravelmente para o avanço de estudos neste setor foram as crises energéticas alavancadas pela crise do petróleo de 1970, que revelou a importância do investimento nos estudos de óleos vegetais para utilização nos motores, não somente pela independência sobre o petróleo, mas pelo anseio na redução de gases causadores do efeito estufa e as iminentes mudanças climáticas (CARDOSO; SHIKIDA; FINCO, 2017).

Contudo, em relação à produção de biodiesel, há um grande desafio na busca por novas fontes de oleaginosas visto que o mercado e produção deste biocombustível está diretamente associado ao óleo de soja, o qual está diretamente relacionada com o mercado alimentício (CARDOSO; SHIKIDA; FINCO, 2017).

No Brasil, fontes oleaginosas alternativas ao óleo de soja para a produção de biodiesel torna-se privilegiada, visto que a sua grande extensão territorial oferece uma diversidade de matéria-prima, possibilitando variar aspectos como produtividade por área e sazonalidades (CARDOSO et al., 2020). Por este ponto, cerca de 100 mil famílias atuavam no Programa Nacional de Produção de Biodiesel (PNPB) no ano de 2010, produzindo óleos de diferentes oleaginosas como mamona, girassol, palma, dentre outras, que tinha como destino final a produção de biodiesel, uma vez que o óleo é responsável

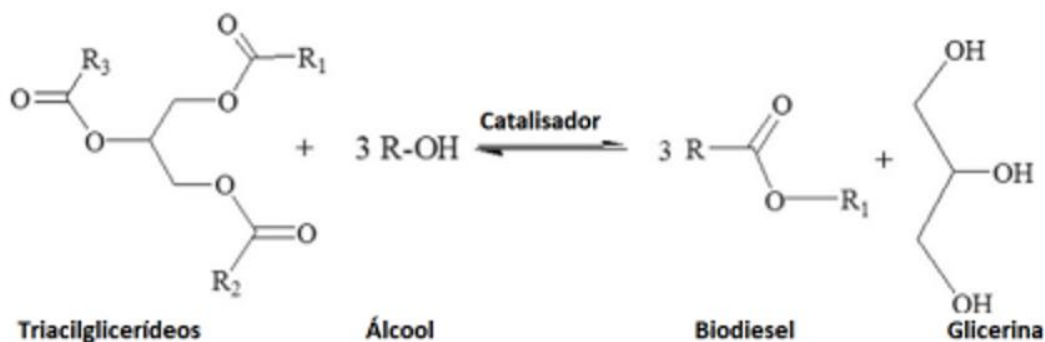
por aproximadamente 80% do preço final do biodiesel (ELLEN ZAMBERLAN et al., 2008).

3.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Existem diversas maneiras de obter-se o biodiesel, sendo que as principais são via reação de esterificação e transesterificação com uso de catalisadores químicos básicos ou ácidos, aplicados em reatores batelada ou de fluxo, onde a escolha do processo baseia-se nos parâmetros de entrada.

O processo mais comum é por meio da transesterificação em um reator batelada, pois é um processo simplificado e com alta rentabilidade para conversão de óleos e gorduras em biodiesel (RODRIGUES, 2021). Nessa reação, que ocorre de forma consecutiva e reversível, o óleo ou gordura, que são compostos basicamente de triacilglicerídeos, é misturado ao metanol ou etanol, na presença de um catalisador dando origem a ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (MENEGETTI; MENEGETTI; BRITO, 2013), como demonstrado na Figura 1.

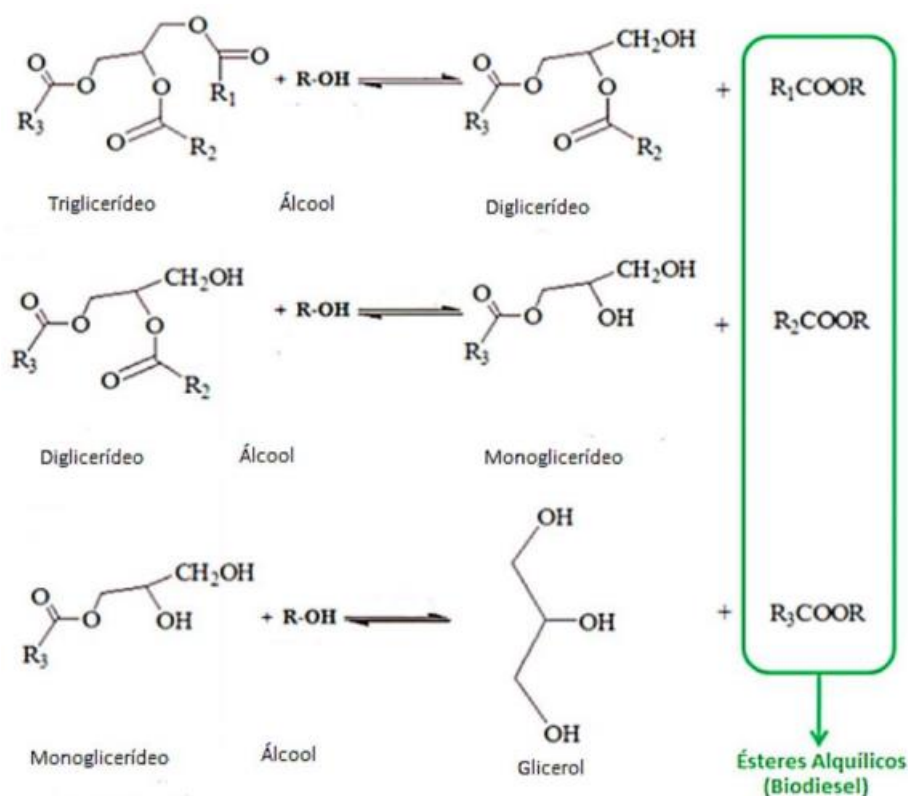
Figura 1 - Simplificação do processo de transesterificação.



Fonte: "adaptado" (LIMA, 2018).

A reação de transesterificação dos triacilglicerídeos (óleos vegetais) ocorre em três etapas consecutivas até a formação do produto final, assim como demonstrado na Figura 2. Na primeira etapa, a concentração de diacilgliceróis aumenta de acordo com o consumo dos triglicerídeos; em seguida, os monoglicerídeos formados aumentam de concentração com o consumo do diglicerídeos; por fim, ocorre o consumo dos monoglicerídeos para a formação de ésteres metílicos (biodiesel) e glicerol.

Figura 2 - Etapas da reação de transesterificação.



Fonte: (GROOT, 2018).

3.3. ÓLEO DE MACAÚBA

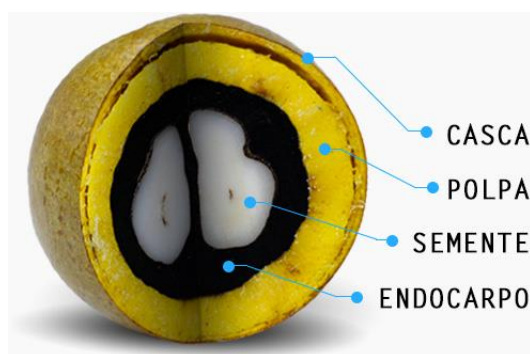
Para que a produção de biodiesel seja capaz de se tornar uma alternativa ao diesel convencional são necessárias matérias-primas que sejam fontes de óleos vegetais com longas cadeias carbônicas.

A macaúba, de nome científico da família *Acrocomia Aculeata*, é por consideração uma oleaginosa abundante em todo o território nacional, tendo suas exceções apenas na região sul do país. Suas raízes presentes em lugares relativamente secos são encontradas em ambientes diversos e com cultivos perenes como pastagens, áreas degradadas, ou em processos de recuperação (MOTA et al., 2011). Não somente isso, a introdução da palmeira ainda auxilia na questão dos sequestros de carbono, nos impactos negativos do desmatamento e derrubada de florestas que acabam afetando nas mudanças de padrões de temperatura e precipitação de chuvas (FRANCO; ZIMPEL, 2020).

Além de abundante no bioma brasileiro na maior parte do país, a palmeira oleaginosa, macaúba, apresenta um importante papel na agroindústria brasileira, visto que a produção de óleo proveniente da extração do vegetal e de seus subprodutos apresentam um alto valor agregado, além de grande quantidade de óleo por hectare (NOBRE et al., 2015). Mirando em um mercado que não venha competir com o mercado de alimentos, o setor energético visa em ter um grande potencial energético a partir da oleaginosa devido às características positivas tanto econômicas quanto ambientais (EVARISTO et al., 2016).

Conforme a Figura 3, o fruto da macaúba é subdividido em quatro partes, sendo a casca a parte mais externa, a polpa, localizada na parte de tom mais amarelado, a semente e o endocarpo as porções mais interiores (FENIAS; MATSIMBE, 2012).

Figura 3 – O fruto da macaúba.



Fonte: (MATSIMBE, 2012).

A fruta apresenta dois tipos de óleos que podem ser extraídos, o óleo da amêndoa ou da polpa. O óleo retirado da polpa é rico em ácido oleico e palmítico, com aproximadamente 45% do óleo em base seca de maior parte por ácidos graxos monoinsaturados. Já o óleo da amêndoa é rico em ácido láurico e oleico com 70% de óleo em base seca e grande abundância dos ácidos graxos saturados (EVARISTO et al., 2016).

Diversos outros ácidos graxos fazem parte da composição dos óleos do fruto da macaúba, como pode ser observado na Tabela 1. A composição dos óleos é um dado importante quanto aplicado à produção de biodiesel, já que é possível prever as características do combustível a ser produzido.

Tabela 1 - Composição dos óleos da macaúba.

Ácidos Graxos	Composição de ácidos graxos do fruto da macaúba (%)		
	Casca	Polpa	Amêndoa
Ácido Caprílico	-	-	6,2
Ácido Cáprico	-	-	5,3
Ácido Láurico	-	-	43,6
Ácido Mirístico	-	-	8,5
Ácido Palmítico	24,6	18,7	5,3
Ácido Palmitoleico	6,2	4,0	-
Ácido Esteárico	5,1	2,8	2,4
Ácido Oleico	51,5	53,4	25,5
Ácido Linoleico	11,3	17,7	3,3
Ácido Linolênico	1,3	1,5	-
Ácido Saturado	29,7	21,5	71,2
Ácido Insaturado	70,3	78,5	78,5

Fonte: (EVARISTO et al., 2016).

3.4. METANOL/ETANOL

Para a produção de biodiesel os dois álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol. Em processos industriais, o metanol é mais utilizado visto que, devido ao seu baixo peso molecular, facilita a reação de transesterificação.

Na reação utilizando metanol, há formação de emulsões que desaparecem facilmente e rapidamente formam uma fase inferior rica em glicerina e uma superior rica em ésteres metílicos. Em se tratando da reação de etanolise, as emulsões são mais estáveis e mais difíceis de serem separadas, complicando a purificação dos ésteres (CARDOSO et al., 2020). As vantagens e desvantagens destes dois álcoois, quando comparados entre si, podem ser resumidamente observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação da reação de transesterificação via rota etílica e metílica.

Etanol		Metanol	
Vantagens	Desvantagens	Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Biodiesel etílico consolidado; - Melhores índices; - Renovável. 	<ul style="list-style-type: none"> - Custo elevado; - Maior tempo de reação; - Menos reativo (em comparação com metanol). 	<ul style="list-style-type: none"> - Maior rentabilidade na produção; - Menor custo; - Menor tempo de reação. 	<ul style="list-style-type: none"> - Oriundo de petróleo; - Produto tóxico; - Maior inflamabilidade.

Fonte: (SANDER, 2018).

3.5. CATALISADORES

3.5.1. Catalisadores Homogêneos

Para a produção de biodiesel faz-se necessário o uso de catalisadores para acelerar a reação, que podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos. Na catálise homogênea ocorre a mistura dos reagentes, pois estão na mesma fase; já na catálise heterogênea, existe a diferença de fases dos reagentes (GROOT, 2018).

Os catalisadores homogêneos podem ser divididos em ácidos e básicos e ambos podem ser aplicados no processo de transesterificação. Usualmente, nos processos de transesterificação utilizando catalisadores ácidos, utilizam-se os ácidos sulfúrico, hidrocloreídrico ou sulfônico, dissolvendo-os no álcool antes de adicioná-los ao óleo. Já no processo utilizando catalisadores básicos, comumente utiliza-se hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOCH_3) ou metóxido de potássio (KOCH_3) (ARUMUGAM; PONNUSAMI, 2019).

Os catalisadores mais utilizados na indústria de biodiesel são os homogêneos básicos. Nesta situação, devido à homogeneização do processo, a separação do catalisador e do produto da reação deve ser realizada por meio de lavagens consecutivas com água quente, o que gera algumas perdas de ésteres e consumo alto de água (SINGH; SHARMA, 2017). A catálise homogênea básica também requer um alto grau de pureza do óleo a ser convertido, pois acidez e umidade elevadas podem acarretar algumas problemáticas como

ocorrer reações secundárias e produzir sabão, o que dificulta a separação dos produtos e reduz drasticamente o rendimento da reação. Para evitar tais problemas, tratamentos preliminares são realizados nos óleos que possuem tais características indesejadas (PANDIANGAN et al., 2016).

3.5.2. Catalisadores Heterogêneos

Os catalisadores heterogêneos reduzem etapas de purificação do biodiesel, visto que apresentam um processo de separação mais fácil (ZHANG; LI; YANG, 2018). Por este ponto de vista, estudos sobre catalisadores heterogêneos vem sendo cada vez mais visados para indústrias.

O uso de catalisadores sólidos simplificam a purificação do processo, reduzindo o consumo de energia e minimização da geração de resíduos (por exemplo, evitando a etapa de neutralização do catalisador e, assim, reduzindo a formação de águas residuais) (FAYYAZI et al., 2018).

Tabela 3 - Composição química da casca de ovo de galinha.

Minerais	(mg/100g)	Minerais	(mg/100g)
Lítio	0,0061	Escândio	0,3
Berílio	0,002	Vanádio	0,008
Sódio	117,48	Cromo	0,1
Magnésio	351,1	Manganês	0,031
Alumínio	0,5	Ferro	1,5
Potássio	41,97	Cobalto	0,052
Cálcio	30263,72	Níquel	0,0003

Fonte: Adaptado (VILAR; OLIVEIRA SABAA-SRUR; RUY, 2010).

Catalisadores homogêneos são consumíveis no processo, elevando o custo de operação, já catalisadores heterogêneos são mais fáceis de separar do meio reacional. Uma opção que vem sendo estudada como alternativa é produzir catalisadores heterogêneos a partir da biomassa, por meio de resíduos presentes em grandes quantidades no consumo diário da população. Nesta perspectiva, surge a casca do ovo de galinhas. A calcinação da cascas de ovo de galinha, resíduo rico em cálcio e o elemento mais abundante na casca,

tem apresentado resultados excelentes como catalisador e com baixo custo de produção (VILAR; OLIVEIRA SABAA-SRUR; RUY, 2010). A composição da casca do ovo de galinha pode ser observado na Tabela 3.

3.6. FATORES DE INFLUENCIAM NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Para que a produção de biodiesel seja realizada de forma a maximizar a eficiência do processo, alguns parâmetros reacionais devem ser avaliados, pois influenciam diretamente no rendimento da reação. Tais parâmetros são descritos nos itens a seguir.

3.6.1. Temperatura de reação

A temperatura de reação influencia no rendimento das conversões. Segundo MORAIS (2013), quanto maior a temperatura, melhor será o resultado da reação, mas limitado a certas faixas de temperatura. Esse limite se deve à evaporação dos solventes e à sensibilidade do catalisador à temperatura. Em relação à evaporação, a quantidade de metanol pode diminuir, reduzindo a razão molar da reação e, conseqüentemente, o rendimento da reação (MORAIS et al., 2013).

3.6.2. Razão Molar

Outro ponto de relevância no processo de transesterificação é a proporção de substratos da reação, definido pela razão molar entre eles, tornando uma variável que afeta o rendimento dos resultados como os ésteres (biodiesel final) proveniente dos ácidos graxos. A proporção mínima entre os substratos da reação é uma razão estequiométrica de 1:3 (três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo) produzindo três mols de ésteres alquílicos dos ácidos graxos e um mol de glicerol. Portanto, a reação de transesterificação é uma reação em equilíbrio, exigindo excesso de álcool com a finalidade de direcionar a reação no sentido da formação dos produtos. A fim de obter uma maior porcentagem de conversão, a razão molar deve ser maior ou igual a 1:6 para garantir que todo o óleo seja convertido em ésteres (PIETRE, 2006).

Entretanto, este processo deve ser realizado cautelosamente com esta diferença da razão molar, visto que um aumento exagerado dessa razão ocasiona um aumento final da solubilidade da glicerina, interferindo na sua separação do produto final (PRASAD e SRIVASTAVA, 2000).

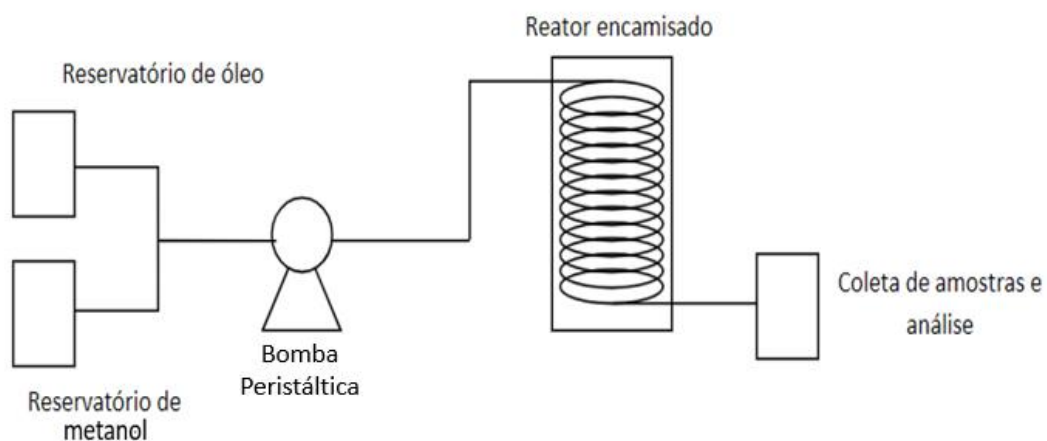
3.6.3. Tipo de reator

Comumente para processos de transesterificação, o reator em batelada, com característica como alimentação única no processo, é o utilizado em maior escala devido a sua construção e operação simples.

O reator em batelada permite uma boa dispersão do álcool no óleo através da agitação mecânica, que, no entanto, pode causar, pela tensão de cisalhamento, danos aos catalisadores, reduzindo a sua vida útil (PEDRO et al., 2015).

Já o reator em fluxo contínuo, tem como característica a sua alimentação contínua, ou seja, ele consiste de um armazenamento externo fixo, e necessita uma bomba rotativa para manter o fluxo do sistema (FAYYAZI et al., 2018).

Figura 4 – Representação esquemática de um reator de fluxo contínuo.



Fonte: “Adaptado” (MORAIS et al., 2013).

3.7. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A fim de evitar um número excessivo de experimentos, o planejamento experimental surge como uma ferramenta para diminuir a quantidade de ensaios sem perder a qualidade de informações. Um dos métodos disponíveis para avaliar os parâmetros que influenciam em um processo é por meio de um planejamento fatorial (COSTA NETO, 2002).

Realizar as atividades com base no planejamento experimental beneficia o projeto nos âmbitos de redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação, estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos, na determinação da confiabilidade dos resultados, seleção de variáveis que influenciam um processo com número reduzido de ensaios (BUTON, 2005).

Em um planejamento fatorial, os níveis são codificados com os sinais de + e -, para auxiliar e ordenar em forma de matriz e, assim, determinar as interações entre as variáveis (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

4. METODOLOGIA

Neste tópico serão apresentados quais os métodos utilizados na caracterização físico-química do óleo da amêndoa de macaúba, na produção e caracterização do catalisador e do biodiesel, bem como os materiais e equipamentos necessários para a realização das atividades.

4.1. MATERIAL

Para a produção do biodiesel utilizou-se como matéria-prima o óleo de amêndoa da macaúba doado pela Universidade Federal de Viçosa (MG). Os demais reagentes utilizados nas reações e análises estão listados na Tabela 4 e foram obtidos comercialmente sem nenhum tratamento prévio.

Tabela 4 - Lista dos produtos utilizados para a produção e caracterização.

Material	Fabricante
Metanol	Synth P.A
Etanol 99%	Synth P.A
Éter etílico	Synth P.A
Heptano	Synth P.A
Fenolftaleína	Synth P.A
Hidróxido de sódio	Synth P.A
Biftalato de Potássio	Synth P.A
Heptadecanoato de metila	Synth P.A

Fonte: Autor.

4.2. EQUIPAMENTOS

A seguir estão listados os equipamentos utilizados no preparo do catalisador, para a produção e caracterização do biodiesel.

Para o preparo do catalisador heterogêneo foi utilizada uma mufla, fabricante Lucadema, para realizar o processo de calcinação, conforme Figura 5.

Figura 5 - Mufla utilizada para calcinação da casca de ovo.



Fonte: Autor.

Para a execução das reações é importante que o meio reacional esteja homogêneo para garantir a razão de substratos propostas. Assim, há a necessidade de realizar uma homogeneização dos reagentes, no caso o óleo de macaúba e o metanol, realizado por um agitador magnético Lucadema, o qual providenciava também um pré-aquecimento da mistura até a entrada do reator.

O processo de fluxo contínuo requer um equipamento que auxilie no fluxo do escoamento durante todo o processo e que possibilite uma variação de velocidades. O equipamento utilizado foi uma bomba peristáltica Lucadema, que abrange todos os parâmetros de velocidade necessários para os testes do presente trabalho.

Após o processo de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos, o meio reacional se divide em três porções, que são os ésteres (biodiesel), glicerol (parte residual do processo) e partículas residuais do catalisador heterogêneo. Para auxiliar na separação das fases, foi utilizada uma centrífuga Excelsa II 206 BL Fanem, conforme Figura 6.

Figura 6 - Centrífuga para separação das fases.



Fonte: Autor.

Para a quantificação dos ésteres metílicos produzidos na reação, foi utilizado um cromatógrafo gasoso Shimadzu, conforme Figura 7.

Figura 7 - Cromatógrafo gasoso.



Fonte: Autor.

Os equipamentos auxiliares utilizados neste trabalho foram: balança analítica (AUWZZO, SHIMATZU) e picnômetro para determinar a densidade do óleo de macaúba.

4.3. MÉTODOS UTILIZADOS

A seguir serão descritos os procedimentos utilizados para produção e caracterização do catalisador e do biodiesel, bem como caracterização do óleo de macaúba.

4.3.1. Determinação do índice de acidez do óleo de macaúba

Para realizar a caracterização físico-química da amêndoa do óleo de macaúba, utilizou-se o método da determinação do índice de acidez (IA). Esta etapa deve preceder a produção do biodiesel, visto que identifica as propriedades da matéria-prima a ser utilizada no trabalho e, é o ponto inicial para a viabilidade da transesterificação. Consiste no número de acidez de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) que neutraliza o ácido graxo a cada 1,0 grama da amostra de óleo. Um índice de acidez mais baixo indica uma extração e conservação adequada do óleo e define a necessidade de tratamento ou não antes da conversão. A determinação do índice de acidez seguiu o método Ca 5a-40 (AOCS, 2003).

Amostras de óleo foram misturadas com uma solução de 50mL de etanol e éter na proporção (1:1) com três gotas de fenolftaleína como indicador. Assim, o processo de titulação foi realizado com uma solução alcóolica padronizada de KOH 0,1 M, no qual a primeira gota que deixou a solução com coloração rósea por pelo menos dez segundos demonstrou a neutralização da solução.

Antecedente ao procedimento descrito foi realizado uma titulação com a solução de KOH 0,1M e com biftalato de potássio a fim de normalizar a concentração de KOH por meio da equação (1):

$$[KOH] = \frac{1000 \cdot m_{biftalato}}{204,22 \cdot G_{KOH}} \quad (1)$$

Onde, G_{KOH} = Volume gasto de KOH.

Finalmente, o índice de acidez foi determinado de acordo com a equação (2):

$$I.A = \frac{56,1 \times N \times G}{m_{amostra}} \quad (2)$$

Onde é expresso em mg de KOH/g, em que G é o volume consumido de solução 0,1M de KOH (mL), N é a normalidade da solução de KOH, e m é a massa do óleo de macaúba. Para a veracidade e precisão do teste, realizou-se duplicata da operação.

4.3.2. Determinação de densidade do óleo de macaúba

A fim de determinar a densidade do óleo da amêndoa da macaúba foi utilizado o método de picnômetro, que consistiu em pesar as amostras de óleo em temperatura ambiente, em um picnômetro tipo Gay-Lussac de 50 mL. As aferições foram realizadas com o picnômetro vazio, com água e, em seguida, com o óleo.

Logo, a densidade do óleo foi calculada conforme a equação (3).

$$\rho_{\text{óleo}} = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_3 - m_1)} \rho_{\text{água}} \quad (3)$$

Onde m_1 é o valor da massa do picnômetro vazio, m_2 corresponde ao valor da massa do picnômetro com o óleo e m_3 é o valor da massa do picnômetro com água. Para a veracidade e precisão do teste, realizou-se triplicata da operação.

4.3.3. Preparo e caracterização do catalisador

Para a produção do catalisador heterogêneo de baixo custo utilizou-se a casca de ovo de galinha como matéria-prima até chegar ao óxido de cálcio CaO, visto que é o componente químico mais abundante na matéria-prima.

Realizou-se a coleta de casca de ovo dos resíduos caseiros, e passou por um processo de lavagem com água deionizada e, em seguida, inserido para secagem na estufa a 110°C por um período de 24h. Com a matéria-prima seca, a amostra passou por um processo de moagem em um graal e pistilo.

Após a moagem, a casca de ovo moída foi levada à mufla para calcinar. Os testes foram realizados em três temperaturas diferentes, selecionadas com base em dados da literatura: 800, 900 e 1000°C durante 5 horas. O catalisador produzido foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização da superfície do catalisador.

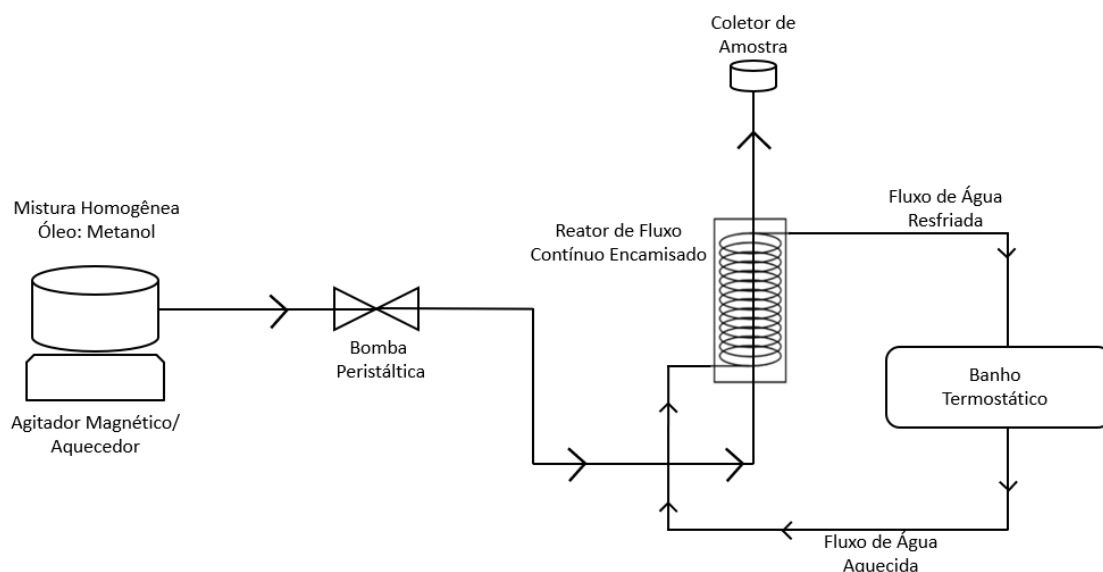
4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A produção do biodiesel foi realizada por meio da transesterificação via rota metílica com óleo de amêndoa da macaúba com uso de catalisador heterogêneo de óxido de cálcio (CaO) oriundo da casca de ovo de galinha.

Para conduzir a reação utilizou-se um reator de fluxo contínuo. O reator utilizado foi de vidro com capacidade volumétrica de 11,775 cm³ com diâmetro interno de 1 cm, encamisado, com dois orifícios, um de entrada e outro de saída, para circulação e troca de calor por meio de água para controle de temperatura da reação, vazado nas duas extremidades e uma saída superior para coleta da amostra. O catalisador ficou fixado com pérolas de vidro no meio do reator. Para cada reação, a temperatura do sistema foi controlada pelo banho ultratermostático. O fluxo foi controlado por uma bomba peristáltica.

Em um béquer, colocou-se uma quantidade predefinida da mistura de óleo e álcool e, por meio de agitação magnética, foi garantida a homogeneização do sistema. O agitador magnético com aquecimento também foi utilizado como pré-aquecedor dos substratos. Antes de iniciar a reação, mediante a bomba, a solução preparada foi adicionada ao reator, onde estava o catalisador na forma sólida. O fluxograma simplificado do processo utilizado nas reações é observado na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma simplificado dos processos da reação.

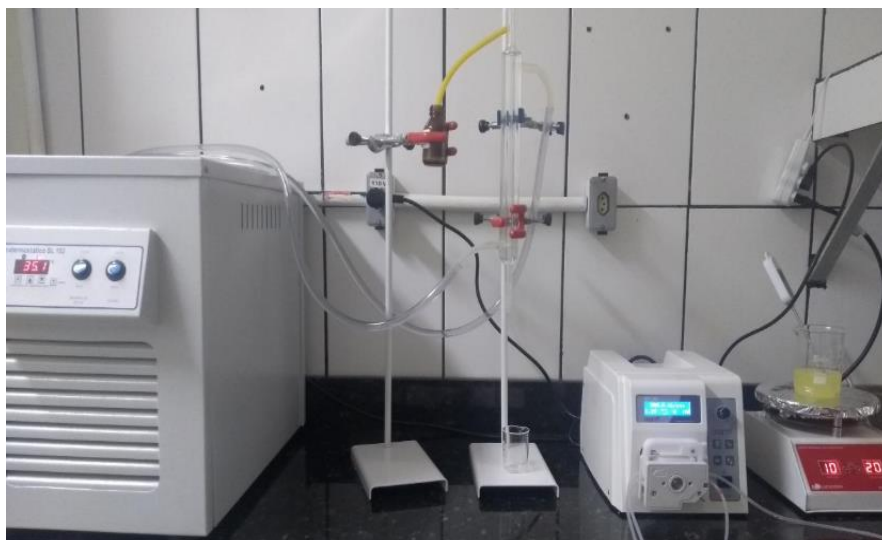


Fonte: Autor.

O aparato experimental utilizado nas reações é observado na Figura 9, que mostra o início da produção com a mistura sendo homogeneizada e pré-aquecida por meio de um agitador magnético e com a velocidade do fluxo controlada pela bomba peristáltica.

A massa do catalisador final deve ser levada ao centro do reator, onde foi adicionado pérolas de vidro para preencher os espaços vazios e fixar o catalisador. O controle de temperatura do meio reacional foi controlado através de um banho termostático. A coleta do biodiesel foi realizada na parte superior do reator.

Figura 9 - Aparato experimental utilizado para produção do biodiesel.



Fonte: Autor.

4.5. PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

Os experimentos foram organizados por meio de um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} com quatro variáveis (temperatura, velocidade de fluxo, concentração de catalisador e razão molar) e triplicata no ponto central, o que totalizou 11 reações. Os experimentos foram realizados em duplicata.

A faixa de estudo analisada neste trabalho foi baseada com dados da literatura. Desta forma, os seguintes limites foram estudados: temperatura de 50 a 60°C, catalisador entre 2 e 10%, velocidade de fluxo ente 0,8 e 1,6 ml/min e razão molar óleo:álcool entre 1:6 e 1:12. As variáveis e níveis avaliados no planejamento experimental estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Modelo com as variáveis do planejamento experimental.

Variáveis/Níveis	-1	0	1
Temperatura (°C)	50	55	60
Velocidade de Fluxo (ml/min)	0,8	1,2	1,6
Concentração catalisador (%)	2	6	10
Razão Molar (óleo:metanol)	1:6	1:9	1:12

Fonte: Autor.

Conforme o planejamento experimental, as combinações das condições de reação do biodiesel resultaram na matriz apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Modelo com as variáveis codificadas do planejamento experimental.

Temperatura, °C	Vel. fluxo, ml/min	Catalisador, %	Razão Molar
50 (-1)	0,8 (-1)	2 (-1)	1:6 (-1)
60 (+1)	0,8 (-1)	2 (-1)	1:12 (+1)
50 (-1)	1,6 (+1)	2 (-1)	1:12 (+1)
60 (+1)	1,6 (+1)	2 (-1)	1:6 (-1)
50 (-1)	0,8 (-1)	10 (+1)	1:12 (+1)
60 (+1)	0,8 (-1)	10 (+1)	1:6 (-1)
50 (-1)	1,6 (+1)	10 (+1)	1:6 (-1)
60 (+1)	1,6(+1)	10 (+1)	1:12 (+1)
55 (0)	1,2 (0)	6 (0)	1:9 (0)
55(0)	1,2 (0)	6 (0)	1:9 (0)
55(0)	1,2 (0)	6 (0)	1:9 (0)

Fonte: Autor.

A quantidade de matéria-prima utilizada foi calculada de acordo com os parâmetros e premissas utilizadas no trabalho e com base na Tabela 6. Para determinar a quantidade de óleo a ser utilizado em cada experimento, deve-se considerar o número de mols do óleo de macaúba. Para isso, deve-se considerar uma densidade padrão de acordo com a literatura, sendo assim temos a equação (4):

$$n^{\circ}_{mols\ de\ óleo} = \frac{M_{\acute{o}leo}}{\rho_{\acute{o}leo}} \quad (4)$$

Onde $M_{\acute{o}leo}$ é a massa pesada do óleo de macaúba, e $\rho_{\acute{o}leo}$ é a densidade padrão do óleo segundo a literatura.

Em seguida, calcula-se o número de mols de metanol a ser considerado na reação. Essa etapa é variável para cada reação, visto que as razões molares variam de acordo com o planejamento experimental. Portanto, calcula-se conforme equação (5):

$$n^{\circ}_{mols\ de\ metanol} = n^{\circ}_{mols\ de\ \acute{o}leo} \cdot \gamma \quad (5)$$

Onde γ é a razão molar de óleo:metanol.

Esta simples etapa faz-se importante para possibilitar calcular a massa de metanol a ser considerada na reação para posteriormente realizar a conversão em volume, visto que será utilizado balão volumétrico de precisão para separação do metanol, calculada conforme equação (6):

$$V_{metanol} = \frac{n^{\circ}_{mols\ de\ metanol} \cdot m_{molar\ metanol}}{\rho_{metanol}} \quad (6)$$

A partir da equação acima é possível calcular o volume de metanol a ser utilizado em cada reação de transesterificação. Sendo assim, a mistura do óleo de macaúba e de metanol de acordo com cada parâmetro das reações já pode ser calculado.

Para determinar a quantidade de catalisador a ser utilizada em cada experimento deve-se tomar como base o volume do reator. Desta forma, o cálculo foi realizado conforme a equação (7):

$$M_{catalisador} = \rho_{ovo} \cdot V_{catalisador} \quad (7)$$

Onde $M_{catalisador}$ é a massa de catalisador que deve ser utilizada na reação, e $V_{catalisador}$ é descrita pela equação (8):

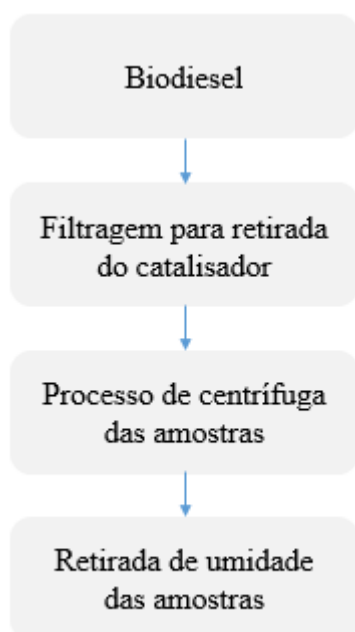
$$V_{catalisador} = 11,775cm^3 \cdot \beta \quad (8)$$

Sabendo que $11,775cm^3$ é o volume interno do reator de fluxo contínuo e β é a concentração de catalisador a ser utilizada de acordo com os parâmetros deste estudo, sendo 2%, 6% e 10%.

4.6. PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

A purificação do biodiesel para remoção do glicerol, do etanol em excesso e do catalisador seguiram os procedimentos descritos na Figura 10. Após a obtenção do biodiesel foi realizada uma filtração a vácuo para separar o catalisador do produto reacional. A seguir, a amostra foi centrifugada para separação do biodiesel e do glicerol. A parte superior da separação, contendo ésteres metílicos e metanol, foram coletados por meio de uma pipeta de Pasteur e levados à estufa para remoção do excesso de solvente.

Figura 10 - Fluxograma do processo de purificação do biodiesel.



Fonte: Autor.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

Para indicar o rendimento da amostra de reação foi necessário determinar o teor de ésteres metílicos, utilizando para isso cromatografia gasosa, segundo a Norma nº 14103, do Comitê Europeu para Padronizações. Tais análises foram desenvolvidas em parceria com a Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) da UNESP, no departamento de Química, no Campus de Presidente Prudente.

De princípio, calculou-se a concentração das amostras a partir da equação (9) para possibilitar a diluição em heptano com o padrão interno e injetá-la para análise conforme descrito pela EN 14103.

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \quad (9)$$

Onde: C_1 é a concentração calculada, V_1 o volume da amostra no vial ($100\mu\text{L}$), C_2 a concentração da amostra e V_2 o volume da solução (1mL)

O cálculo do teor em ésteres segue a equação (10):

$$\% \text{Ésteres} = \left(\frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \cdot \frac{C_{PI}}{C_{amostras}} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

Onde: $\sum A$ é a Somatório das áreas dos componentes de maior expressão do biodiesel e do padrão interno, A_{PI} área do padrão interno (C17:0 – Heptadecanoato de metila), C_{PI} a concentração de padrão interno na amostra injetada e $C_{amostra}$ a concentração da amostra injetada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos itens a seguir estão descritos os resultados obtidos da caracterização físico-química do óleo de macaúba, da caracterização do catalisador e os rendimentos obtidos na reação de transesterificação.

5.1. ÓLEO DA MACAÚBA

A caracterização do óleo de amêndoa da macaúba deu-se a partir de seu índice de acidez e densidade. Na Tabela 7 estão as características do óleo de macaúba.

Uma das análises de qualidade do óleo pré-transesterificação é o índice de acidez, que indica a necessidade de tratamento do óleo ou não. Segundo a literatura, índices de acidez acima de 2,0 mg de KOH/g torna o óleo impróprio e não recomendado para reações de transesterificação por via catalítica homogênea devido a sua grande quantidade de ácidos graxos, o que favorece a formação de sabão (RANUCCI, 2015).

Tabela 7 - Resultado do índice de acidez e densidade do óleo de macaúba.

Parâmetro	Resultado
Acidez	3,49 mg KOH/g
Densidade	914,70 kg/m ³

Fonte: Autor.

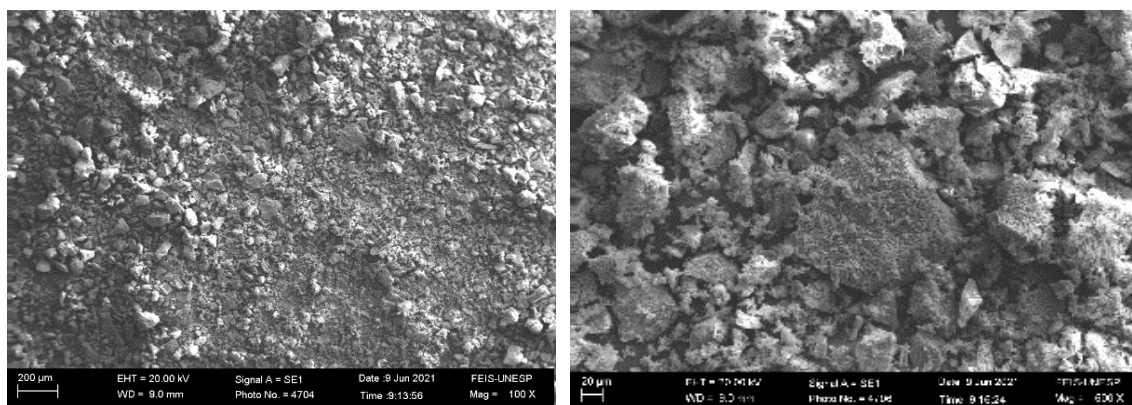
Ao identificar o elevado índice de acidez, foi realizada a redução dos ácidos graxos livres pelo método da neutralização, resultando em um teor de 1,17 mg de KOH/g, valor que está dentro dos parâmetros recomendados.

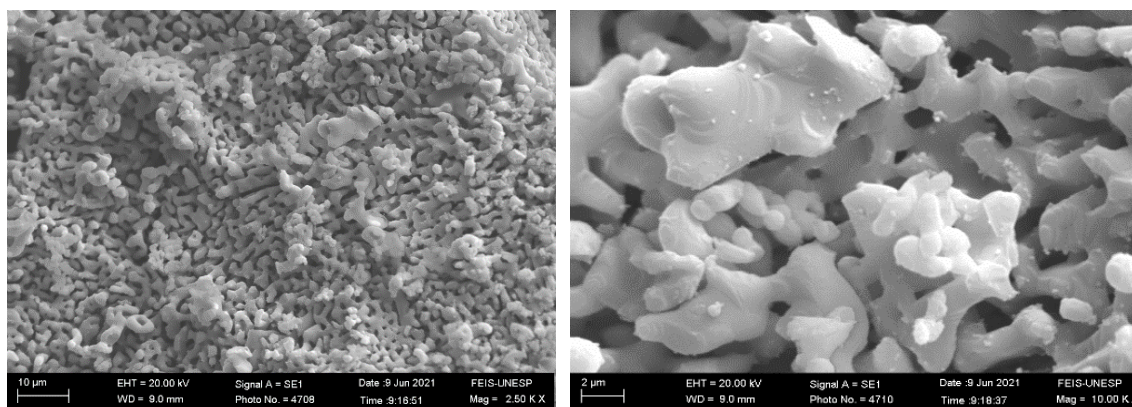
5.2. CATALISADOR HETEROGÊNEO

Segundo CASTRO, 2019, temperaturas abaixo de 1000°C mantem uma boa conversão da casca do ovo em óxido de cálcio (CaO) para uso como catalisador, porém com algumas presenças de hidróxidos de cálcio ([Ca(OH)₂] esse fator prejudica na relação de conversão da reação de transesterificação (DA SILVA CASTRO et al., 2019).

Já a calcinação a 1000°C, temperatura utilizada neste trabalho, forma uma substância mais homogênea e com porosidade e livre de substâncias que interfiram no processo de conversão, conforme a Figura 11.

Figura 11 - Resultados dos ensaios MEV, ampliados em 100, 400, 2,5 Mil e 10Mil vezes.





Fonte: Autor.

5.3. BIODIESEL

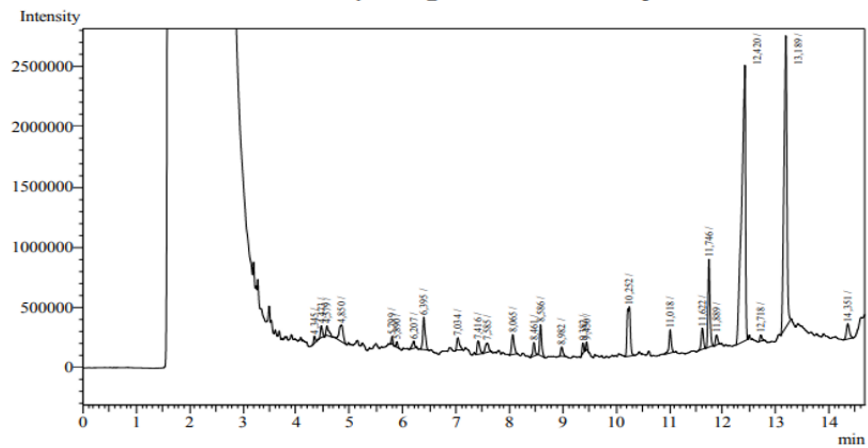
A resposta em ésteres, obtida por meio do planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , está explicitada na Tabela 8. Deste planejamento, que totalizou 11 experimentos, incluindo a triplicatas no ponto central, permitiu calcular a estimativa do erro experimental, avaliar o efeito das variáveis no rendimento da reação, bem como obter a análise de variância – ANOVA para determinar a validade do modelo.

Tabela 8 - Matriz experimental e resultados obtidos de acordo com o planejamento fatorial

Ensaio	T, °C	Vel. Fluxo, ml/min	Catalisador, %	Razão molar	Rendimento, %
1	50	0,8	2	1:6	35,57
2	60	0,8	2	1:12	97,78
3	50	1,6	2	1:12	45,02
4	60	1,6	2	1:6	25,24
5	50	0,8	10	1:12	45,86
6	60	0,8	10	1:6	48,14
7	50	1,6	10	1:6	24,8
8	60	1,6	10	1:12	47,1
9	55	1,2	6	1:9	45,18
10	55	1,2	6	1:9	46,01
11	55	1,2	6	1:9	45,85

O rendimento em ésteres foi calculado a partir de resultados obtidos por meio de cromatogramas conforme descrito no item 4.3.6 com base na equação (10). Um exemplo de cromatograma obtido pode ser observado na Figura 12.

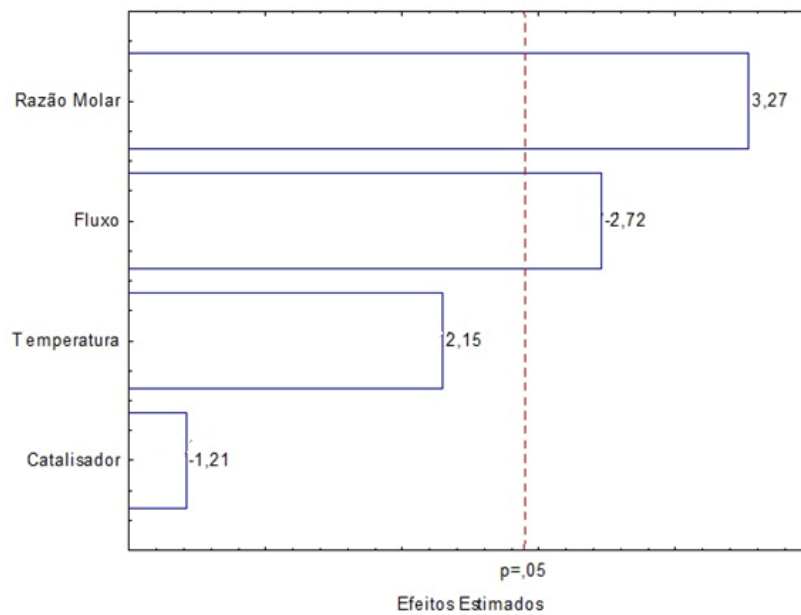
Figura 12 - Resultado das análises no cromatógrafo gasoso.



Fonte: Autor.

O gráfico de Pareto, Figura 13, mostra a iteração das variáveis independentes utilizados no projeto, onde à direita da linha pontilhada vermelha os efeitos das variáveis são significativos, ou seja, promoveram maiores efeitos para o resultado.

Figura 63 - Gráfico de Pareto para o planejamento fatorial



Fonte: Autor.

Dentre todas as variáveis analisadas, temperatura de reação (T), razão molar óleo:metanol, percentual de catalisador e fluxo de reação, as que influenciaram na reação foram a razão molar, e o fluxo de reação. As variáveis de temperatura e percentual de catalisador tiveram pouca influência no processo de transesterificação.

A Tabela 9 mostra a análise de variância (ANOVA), onde a confiabilidade dos experimentos realizados analisado pelo teste F (Fisher) foi válido com 95% de confiança. O F calculado ($F_{cal} = 6,05$) para o catalisador heterogêneo de casca de ovo foi maior do que o F tabelado (4; 6; 0,95) ($F_{tab} = 4,53$), afirmando a validade do modelo experimental. A relação entre os modelos experimentais e teórico foi checada pelo R^2 , o coeficiente de determinação. O valor do R^2 foi de 0,80, significando que 80% dos dados do trabalho podem ser utilizados para fins preditivos.

Tabela 9 - ANOVA para as médias em conversão de ésteres metílicos utilizando casca de ovo como catalisador.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado médio	Fcal
Regressão	2.946,97	4	736,74	6,05
Resíduos	730,84	6	121,81	
Total	3.677,81	10		

Fonte: Autor.

A Tabela 10 apresenta todos os coeficientes das variáveis estudadas neste trabalho, bem como os valores e seus respectivos erros padrões.

Tabela 10 - Coeficiente de regressão.

	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t (GL)	p-valor
Média	46,05	3,33	13,84	0,000009
Temperatura	8,38	3,90	2,15	0,075455
Fluxo	-10,65	3,90	-2,73	0,034230
Catalisador	-4,71	3,90	-1,21	0,272486
Razão	12,75	3,90	3,27	0,017080

Fonte: Autor.

A interação entre a fluxo da reação e a razão molar se mostram significativos. O efeito entre as duas variáveis é claramente expressivo nos ensaios 2 e 6 onde ambas as variáveis estão em faixas reacionais com fluxo baixo e razão molar mais elevada, com seus respectivos resultados na faixa de 97,78% e 48,14% de conversão. Em contrapartida, quando foi utilizado a maior velocidade de reação, e a menor razão molar foi onde os resultados foi o menor dentre todo o planejamento experimental com resultados de conversão dos ésteres de 25% dos ésteres.

Os dados experimentais do teor de ésteres foram ajustados pelo modelo de regressão. A equação do modelo estatístico que descreve o rendimento da produção do teor de ésteres é dada pela equação (11):

$$\text{Teor de Ésteres} = 46,05 - 10,65 \times F + 12,75 \times R \quad (11)$$

Onde F é a velocidade de fluxo da reação, e R a razão molar óleo:metanol.

A partir do efeito de cada uma das variáveis pode-se concluir que o rendimento de transesterificação for maximizado na seguinte condição: temperatura de 60°C, razão molar óleo:metanol de 1:12, concentração de catalisador de 2% e velocidade de fluxo de 0,8 mL/min. Nestas condições, o rendimento obtido foi de 97,78% em ésteres.

Estes resultados apresentados foram excelentes e próximos aos resultados da literatura. Baoxing Li, por exemplo, apresentou um resultado de conversão de 95% utilizando a casca de ovo calcinada a 1000°C, com temperatura de conversão de 65°C e 3% de catalisador (WEI; XU; LI, 2009)(MANSIR et al., 2018).

Podemos concluir que os resultados são promissores e que a frente de estudos sobre a transesterificação de biodiesel com catalisador heterogêneo proveniente da casca de ovo ainda pode contribuir consideravelmente como um processo alternativo ao convencional.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo a produção do biodiesel utilizando o óleo da amêndoa da macaúba. O processo estudado apresentou resultados excelentes e destaca-se para um contínuo estudo da viabilidade como alternativa na matriz energética brasileira.

O biocombustível foi obtido por meio da reação de transesterificação utilizando catalisador heterogêneo. O catalisador utilizado foi o óxido de cálcio (CaO) oriundo da

calcinação a elevada temperatura da casca de ovo de galinha, via rota metálica e em reator de fluxo contínuo. A abordagem do tema se deu pela necessidade energética por buscar novas fontes de energia na qual agridem menos ao meio ambiente, em relação às fontes fósseis utilizadas atualmente e à melhoria dos processos existentes.

Para tanto, no presente trabalho iniciou-se pelo estudo da acidez do óleo da amêndoa da macaúba, uma oleaginosa presente em grande parte do território brasileiro, onde a acidez apresentou resultados de 3,49mg de KOH/g.

Na produção de biodiesel, obteve-se um rendimento de 97,78% de conversão a temperatura de 60°C, velocidade de fluxo de 0,8 ml/min, porcentagem de catalisador de 2% e razão molar entre o óleo e metanol de 1:12.

Diante dos fatores apresentados neste trabalho, o biodiesel produzido com óleo de macaúba utilizando catalisador heterogêneo de baixo custo com casca de ovo torna-se um grande concorrente para a alternativa não só para o diesel, mas para outros tipos de biodieseis.

Entretanto, os impactos vão além de ser apenas uma alternativa ao diesel, mas sim na economia nacional, abrindo possibilidade de utilização da macaúba e contribuir com programas de incentivo para as populações locais, e na redução de custos ao utilizar como matéria-prima a casca de ovo. Por fim, a redução de emissão de gases causadores de efeito estufa é um dois pontos mais importantes, com o propósito de contribuir com os esforços mundiais de controle do aquecimento global.

6.1. TRABALHOS FUTUROS

No andamento das atividades realizadas neste trabalho, muitas pesquisas ainda podem ser realizadas, visto que se tornou um vasto campo de estudos pelo seu alto grau de eficiência. Assim, sugestões de atividades e pesquisas futuras nesta área de pesquisa são listadas a seguir.

Reaproveitamento do catalisador heterogêneo utilizado, visto que podem ser lavados e reutilizados nos próximos processos, para verificar qual é a queda de rendimento de conversão conforme é utilizado.

Explorar faixas maiores dos parâmetros analisados, principalmente os que apresentaram significância segundo os dados obtidos, como a velocidade do fluxo de reação e a razão molar entre o óleo da macaúba e o metanol.

Estudo mais aprofundado sobre a macaúba e os impactos de uma plantação em maior volume para suprir eventual aumento de produção do biodiesel.

7. REFERÊNCIAS

ARUMUGAM, A.; PONNUSAMI, V. Biodiesel production from *Calophyllum inophyllum* oil a potential non-edible feedstock: An overview. **Renewable Energy**, v. 131, p. 459–471, 2019.

BORGES, H. et al. Produção De Biodiesel Por Meio Do Cultivo De Pinhão Manso No Semi-Árido Nordestino: Uma Revisão. n. 83, 2016.

CARDOSO, B. F.; SHIKIDA, P. F. A.; FINCO, A. Análise fatorial do sistema agroindustrial do biodiesel no Brasil e na União Europeia. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 55, n. 3, p. 551–568, 2017.

CARDOSO, T. S. et al. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. **Brazilian Applied Science Review**, v. 4, n. 1, p. 240–276, 2020.

COSTA NETO, P. R. Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja. p. 137--350, 2002.

DA SILVA CASTRO, L. et al. Biodiesel production from cotton oil using heterogeneous CaO catalysts from eggshells prepared at different calcination temperatures. **Green Processing and Synthesis**, v. 8, n. 1, p. 235–244, 2019.

ELLEN ZAMBERLAN, N. et al. Artigos Originais. **Cienc Cuid Saude Out/Dez**, v. 7, n. 4, p. 431–438, 2008.

EVARISTO, A. B. et al. Energy potential of the macaw palm fruit residues and their use in charcoal production. **Ciencia Florestal**, v. 26, n. 2, p. 571–577, 2016.

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

FAYYAZI, E. et al. Optimization of Biodiesel Production over Chicken Eggshell-Derived CaO Catalyst in a Continuous Centrifugal Contactor Separator. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 38, p. 12742–12755, 2018.

FENIAS, S.; MATSIMBE, S. Utilização De Características Ópticas Para Estimar O Teor De Óleo E Volume Do Mesocarpo Nos Frutos De Macaúba. v. D, 2012.

FERREIRA, R. B. et al. Tendências na literatura científica global sobre o biodiesel: Uma análise cienciométrica. **Bioscience Journal**, v. 30, n. 5, p. 547–554, 2014.

FRANCO, V. S. F.; ZIMPEL, J. Projeto Macaúba – Introdução de sistema silvipastoril

inovador no cerrado brasileiro para a produção de óleos vegetais sustentáveis. **CEPAL-Big Push para a Sustentabilidade no**, 2020.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja - Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quimica Nova**, v. 30, n. 5, p. 1369–1373, 2007.

GLISIC, S. B.; ORLOVIĆ, A. M. Review of biodiesel synthesis from waste oil under elevated pressure and temperature: Phase equilibrium, reaction kinetics, process design and techno-economic study. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 708–725, 2014.

GROOT, K. DE. No 主観的健康感を中心とした在宅高齢者における健康関連指標に関する共分散構造分析Title. **World Development**, v. 1, n. 1, p. 1–15, 2018.

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

LIMA, A. P. DE. Desenvolvimento, caracterização e aplicação de novos catalisadores poliméricos heterogêneos baseados em poliestireno sulfonado e polissulfona para produção de biodiesel metílico a partir do ácido oleico. p. 109, 2018.

LING, J. S. J. et al. A review of heterogeneous calcium oxide based catalyst from waste for biodiesel synthesis. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 8, p. 1–8, 2019.

LITERATE, S.; INDONESIA, J. I. View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk. **PENGARUH PENGGUNAAN PASTA LABU KUNING (Cucurbita Moschata) UNTUK SUBSTITUSI TEPUNG TERIGU DENGAN PENAMBAHAN TEPUNG ANGKAK DALAM PEMBUATAN MIE KERING**, v. 1, n. 2, p. 274–282, 2020.

MANSIR, N. et al. Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. November 2016, p. 3645–3655, 2018.

MELO, P. G. DE. PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEIS OBTIDOS A PARTIR DA OLEAGINOSA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*). p. 80, 2012.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. Transesterification, some applications and biodiesel production. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.

MISHRA, V. K.; GOSWAMI, R. A review of production, properties and advantages of biodiesel. **Biofuels**, v. 9, n. 2, p. 273–289, 2018.

MOTA, C. S. et al. Exploração sustentável da macaúba para produção de biodiesel: colheita, pós-colheita e qualidade dos frutos. **Informe Agropecuário**, v. 32, n. 265, p. 41–51, 2011.

NOBRE, D. A. C. et al. Caracterização Morfométrica De Uma População Natural De

- Macaúba No Norte De Minas Gerais. **Energia Na Agricultura**, v. 30, n. 3, p. 290, 2015.
- PANDIANGAN, K. D. et al. The effect of calcination temperatures on the activity of CaO and CaO/SiO₂ heterogeneous catalyst for transesterification of rubber seed oil in the presence of coconut oil as a co-reactant. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 32, n. 6, p. 3021–3026, 2016.
- PERARO, C. R. et al. Estudo sobre emissões de gases e material particulado de combustão de misturas diesel e biodiesel em motogerador / Study on emissions of gases and particulate matter from combustion of diesel and biodiesel blends in a motogenerator. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 11, p. 107141–107159, 2021.
- PEREIRA, F. M. V.; PEREIRA-FILHO, E. R. Application of free computational program in experimental design: A tutorial. **Química Nova**, v. 41, n. 9, p. 1061–1071, 2018.
- PIETRE, M. K. DE. HOMOGENEOS E HETEROGÊNEOS ÁCIDOS E BÁSICOS Orientador: Dr . Fernando José Luna de Oliveira UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE – UENF. 2006.
- PIKER, A. et al. A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst. **Fuel**, v. 182, p. 34–41, 2016.
- POPA, V. I. **Biomass for Fuels and Biomaterials**. [s.l.] Elsevier B.V., 2018.
- RODRIGUES, A. S. Inventário Do Ciclo De Vida Da Produção De Biodiesel Utilizando Macaúba Como Fonte De Matéria-Prima. p. 85, 2021.
- SANDER, R. F. Síntese enzimática heterogênea do biodiesel a partir do óleo de pinhão manso. p. 87, 2018.
- SILVA, R. W. DA C.; PAULA, B. L. DE. Causa do aquecimento global : antropogênica versus natural * O efeito estufa na Terra. **Terræ Didática**, v. 5, n. 1, p. 42–49, 2009.
- SINGH, V.; SHARMA, Y. C. Low cost guinea fowl bone derived recyclable heterogeneous catalyst for microwave assisted transesterification of *Annona squamosa* L. seed oil. **Energy Conversion and Management**, v. 138, p. 627–637, 2017.
- VILAR, J. D. S.; OLIVEIRA SABAA-SRUR, A. U.; RUY, G. M. Composição química da casca de ovo de galinha em pó. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 28, n. 2, p. 247–254, 2010.
- WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 11, p. 2883–2885, 2009.
- YAŞAR, F. Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO. **Fuel**, v. 255, n. July, p. 115828, 2019.
- ZHANG, Q.; LI, H.; YANG, S. Facile and low-cost synthesis of mesoporous Ti-Mo bi-

metal oxide catalysts for biodiesel production from esterification of free fatty acids in *Jatropha curcas* crude oil. **Journal of Oleo Science**, v. 67, n. 5, p. 579–588, 2018.