



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO – UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS – CCET
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

CAMILA DE JESUS FONSECA BORGES

**APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO), DE ORIGEM NATURAL, COMO
CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL ETÍLICO DE SOJA**

São Luís

2022

CAMILA DE JESUS FONSECA BORGES

APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO), DE ORIGEM NATURAL, COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE SOJA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Química da Universidade Federal do Maranhão – UFMA, para a obtenção do título de **Bacharel em Química**.

Orientadora: Profa. Dra. Cáritas de Jesus Silva Mendonça

São Luís

2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

de Jesus Fonseca Borges, Camila.

Aplicação de Óxido de Cálcio CaO, de Origem Natural, como Catalisador na Reação de Transesterificação para Produção de Biodiesel Etílico de Soja / Camila de Jesus Fonseca Borges. - 2022.

57 f.

Orientador(a): Cáritas de Jesus Silva Mendonça.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luis - MA, 2022.

1. Catálise Heterogênea. 2. Combustível. 3. Pó de Ostra. I. de Jesus Silva Mendonça, Cáritas. II. Título.

CAMILA DE JESUS FONSECA BORGES

**APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO) DE ORIGEM NATURAL, COMO
CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL ETÍLICO DE SOJA.**

Monografia apresentada ao curso de Química da
Universidade Federal do Maranhão – UFMA, para
a obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovada em: 01/08/2022

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Cáritas de Jesus Silva Mendonça

Doutora em Tecnologia de Alimentos
Universidade Federal do Maranhão

Profa. Dra. Gilza Maria Piedades Prazeres

Doutora em Ciências Biológicas
Universidade Federal do Maranhão

Profa. Dra. Sergiane de Jesus Rocha Mendonça

Doutora em Biodiversidade e Biotecnologia pela Rede BIONORTE
Universidade Federal do Maranhão

Aos meus pais, **Pedro Vicente Borges Correia**
e **Maria de Jesus Fonseca**, ao meu irmão
Hugo Fonseca Borges.

Dedico!

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus agradeço por sustentar minha fé, iluminar os meus caminhos nessa árdua jornada, por todo amor e fidelidade, pela graça e oportunidade concedida de realizar este sonho.

A Prof. Dra. Cáritas de Jesus Silva Mendonça, pela orientação, oportunidade, confiança, paciência e valiosos ensinamentos transmitidos no decorrer do estágio e elaboração deste trabalho, minha gratidão.

Aos meus queridos pais, Pedro Vicente Borges Correia e Maria de Jesus Fonseca, com amor, dedicação, e inúmeros esforços, sendo eles os degraus que fizeram-me chegar até aqui. Ensinando-me que pela educação o meio capaz de transformar uma vida. Pelos valores compartilhados comigo como respeito, simplicidade, honestidade, empatia para com todos. Ao meu amado irmão, Hugo Fonseca Borges, que sempre esteve me motivando, ao meu lado acreditando em mim. A eles, minha gratidão!

Ao meu saudoso e querido pastor, José Ribamar Mendes Lima (*in memoriam*) que antes mesmo desse sonho ser realidade sempre orava pedindo a Deus que me abençoasse, sempre confortando este aflito coração com palavras sábias de perseverança e paciência. Por todo carinho, apoio e força. Sou grata!

Aos meus maravilhosos amigos que a UFMA me proporcionou conhecer, dentre esses destaque: Carmichelly Vieira, Izac Salvador, John Adson, Malrinice Sanches e Wilma Carvalho, pela amizade, companheirismo, por tornar dias de lutas mais leves e agradáveis. Feliz pela oportunidade de os ter conhecido! Ao Rafael Wendel e Karen Chaves, por toda assistência demonstrado ao longo de todo o período de tempo em que me dediquei a este trabalho, compartilhando experiência e conhecimento.

A todos os professores que foram essenciais na minha formação!

A Coordenação de Química, na pessoa do Igor Carvalho, secretário excelente, que sempre atende com prontidão, gentileza, empatia a nós alunos.

A Universidade Federal do Maranhão - UFMA, Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA), na pessoa do professor doutor e coordenador Adeilton Pereira Maciel, junto aos demais professores: Gilza Prazeres, Márcio Almeida pelo apoio que efetivaram a realização dessa pesquisa. Ao seu Sandro, pela cordialidade, gentileza, disposição de todos os dias.

Ao laboratório CEMAT-UFMA, na pessoa do professor Alan Meneses, que nos agradeceram com as análises do DRX.

Ao laboratório BIOMMA-UFMA, na pessoa do professor José Bauer e seu aluno/bolsista Felipe Gomes do curso de Odontologia, que nos agradeceram com as análises do MEV.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para concretização desta importante etapa da minha vida.

Muito Obrigada!

Eu sei que tudo quanto Deus faz durará eternamente; nada se lhe pode acrescentar e nada se lhe deve tirar. E isto faz Deus para que haja temor diante Dele.

Eclesiastes, cap. 3, ver. 14

RESUMO

As preocupantes questões ambientais nos decorrentes dias, leva-nos a refletir sobre a urgência pela busca de formas alternativas de energia, que sejam sustentáveis, renováveis, e de baixo custo. Cada dia torna-se evidente a relevância da produção de biocombustíveis, com a finalidade de reduzir a emissão de poluentes na atmosfera. Este estudo teve por objetivo obter um catalisador de fonte natural, eficiente, acessível, e sobretudo econômico, para aplicação na reação de transesterificação, pela rota etílica com óleo de soja. O CaO extraído do pó de conchas de ostras foi calcinado nas temperaturas de 850 °C e 950 °C durante 4 h, em sequência foi caracterizado pelas técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difração de Raio-X (DRX). O óleo de soja foi caracterizado quanto aos índice acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e densidade. Após a caracterização tanto do catalisador como do óleo, foram realizados testes catalíticos, em duplicatas, para produção do biodiesel etílico de soja, de acordo com os parâmetros reacionais: razão molar (1:9, óleo/álcool), tempo de reação (6h), temperatura (80 °C) e quantidade de catalisador (3% e 5%). Os ésteres etílicos de soja foram identificados e quantificados pela Cromatografia em Camada Delgada (CCD), Cromatografia a Gás (CG-2010) acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM QP2010 Plus) e Cromatografia a Gás com Detector de Ionização de Chama (GC-FID). O pó de conchas de ostra calcinado a 950 °C, foi mais efetivo, na formação dos ésteres etílicos de soja, com teor médio de 79,2%, em ésteres, quando comparado ao pó de ostra calcinado a 850 °C, que apresentou teor médio igual a 22,9%. Resultado que se justifica, devido a maior presença de CaO, na superfície do material calcinado a 950 °C.

Palavras chaves: Pó de conchas de ostra. Combustível. Catálise heterogênea

ABSTRACT

Currently, the worrying environmental issues lead us to reflect on the urgency in the search for alternative forms of energy, which are sustainable, renewable, and low-cost. Every day the importance of producing biofuels becomes evident, intending to reduce the emission of pollutants into the atmosphere. This study aimed to obtain a catalyst from a natural source, efficient, accessible and, above all, economical, for application in the transesterification reaction, by the ethyl route with soybean oil. The CaO extracted from oyster shell powder was calcined at temperatures of 850 °C and 950 °C for 4 h. The material was characterized by *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *Microscopia Eletrônica de Varredura* (SEM) and *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (XRD) techniques. Soybean oil was characterized in terms of acidity, peroxide, saponification and density. After the characterization, catalytic tests were performed, in duplicate, according to the reaction parameters: molar ratio (1:9), reaction time (6h), temperature (80 °C) and amount of catalyst (3% and 5%). Soy ethyl esters were identified and quantified by Thin Layer Chromatography (TLD), Gas Chromatography (GC-2010) coupled to Mass Spectrometry (GC-EM QP2010 Plus) and Gas Chromatography with Flame Ionization Detector (GC -FID). The oyster shell powder calcined at 950 °C was more effective in the formation of soybean ethyl esters (79.2%) than the one calcined at 850 °C (22.9%). This result is justified due to the greater presence of CaO on the surface of the material calcined at 950 °C.

Key words: Oyster shell powder. Fuel. Heterogeneous catalysis

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Mecanismo geral da reação de transesterificação | 17 |
| Figura 2 – Etapas da reação de transesterificação | 18 |
| Figura 3 – Percentual de utilização dos processos catalíticos e suas respectivas frações . | 19 |
| Figura 4 – Adsorção aos sítios ativos do catalisador | 21 |
| Figura 5 – Reação de transesterificação catalisada por CaO..... | 22 |
| Figura 6 – Estrutura do álcool etílico | 23 |
| Figura 7 – Soja (matéria-prima/óleo | 25 |
| Figura 8 – Fluxograma de ativação do CaO extraído do pó de conchas de ostras e sua caracterização | 30 |
| Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel | 32 |
| Figura 10 – Análises físico-químicas do óleo de soja | 34 |
| Figura 11 – Espectros de FTIR para o pó de ostra in natura, e calcinado à 850° e 950° C. | 35 |
| Figura 12 – MEV do Pó de conchas de ostra in natura..... | 36 |
| Figura 13 – MEV das amostras calcinadas a 850 °C (A) e 950 °C (B)..... | 37 |
| Figura 14 – Espectros de EDS do catalisador de pó de ostras modificado com CaO, in natura (A), 850 °C (B) e 950 °C ©..... | 38 |
| Figura 15 – Difractogramas de raios x para Pó-Ost (in natura) e calcinada à: 850 °C e 950 °C..... | 39 |
| Figura 16 – Cromatoplasmas de biodieseis do Grupo I e Grupo II..... | 40 |
| Figura 17 – Resultados Catalíticos | 44 |
| Figura 18 – Cromatogramas referente a reação via catálise homogênea R1 KOH 4h | 45 |
| Figura 19 – Cromatogramas da (R1-850°C, CAT 3% R4-950°C, CAT3%)..... | 45 |
| Figura 20 – Perfil Cromatográfico do Biodiesel Etílico de Soja para R3 | 46 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Vantagens e desvantagens do etanol para produção de biodiesel..... | 24 |
| Tabela 2 – Composição dos principais ácidos graxos do óleo de soja..... | 25 |
| Tabela 3 – Equipamentos | 27 |
| Tabela 4 – Parâmetros físico-químico do óleo de soja | 34 |
| Tabela 5 – Rendimento dos Produtos de Reação | 41 |
| Tabela 6 – Componentes majoritários do BES obtidos no CG-MS (R3 950 °C, CAT 3%)..... | 43 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | |
|---------------------------|--|
| CaO | Óxido de Cálcio |
| Ca(OH)₂ | Hidróxido de Cálcio |
| CCD | Cromatografia de Camada Delgada |
| CG-MS | Cromatografia a Gás acoplado ao Espectrômetro de Massas |
| CG-FID | Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama |
| DRX | Difração de Raios X |
| EDS | Espectroscopia de Energia Dispersiva |
| FTIR | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fouier |
| Ia | Índice de Acidez |
| Ip | Índice de Peróxido |
| Is | Índice de Saponificação |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| KBr | Brometo de Potássio |
| KOH | Hidróxido de Potássio |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| NaOH | Hidróxido de Sódio |
| Po-Ost | Pó de Ostra |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 17 |
| 2.1 | Reação de Transesterificação | 17 |
| 2.2 | Catálise | 19 |
| 2.2.1 | Catálise heterogênea | 20 |
| 2.2.2 | Catalisadores básicos para produção de biodiesel: Óxido de Cálcio | 22 |
| 2.3 | Álcool Etilico para produção de Biodiesel | 23 |
| 2.4 | Óleo de soja para produção de Biodiesel | 25 |
| 3 | OBJETIVOS | 27 |
| 3.1 | Objetivo Geral | 27 |
| 3.2 | Objetivos Específicos | 27 |
| 4 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 28 |
| 4.1 | Reagentes | 28 |
| 4.2 | Equipamentos | 28 |
| 4.3 | Caracterização físico-química do Óleo de Soja | 29 |
| 4.3.1 | Índice de acidez | 29 |
| 4.3.2 | Índice de peróxido | 29 |
| 4.3.3 | Índice de saponificação | 30 |
| 4.3.4 | Densidade | 30 |
| 4.4 | Obtenção e Caracterização do Catalisador – CaO | 31 |
| 4.4.1 | Ativação do catalisador | 31 |
| 4.4.2 | Caracterização do catalisador | 31 |
| 4.5 | Síntese e Caracterização do Biodiesel | 32 |
| 4.5.1 | Síntese do Biodiesel Etilico de Soja | 32 |
| 4.5.2 | Cromatografia em Camada Delgada (CCD) | 33 |
| 4.5.3 | Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS) | 34 |
| 4.5.4 | Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama (CG-FID) | 34 |
| 4.5.5 | Preparo do Padrão Interno | 34 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 35 |
| 5.1 | Caracterização do Óleo de Soja | 35 |
| 5.2 | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fouier (FTIR) do Pó de Ostra | 36 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 5.3 | Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) do Pó de Ostra | 38 |
| 5.4 | Difração de Raios X (DRX) de Pó de Ostra | 41 |
| 5.5 | Análise Qualitativa – Cromatografia em Camada Delgada (CCD) das reações de transesterificação..... | 43 |
| 5.6 | Ensaio Catalítico | 44 |
| 5.7 | Análise do Perfil Cromatográfico do Biodiesel (CG-MS) e (CG-FID)..... | 42 |
| 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS | 48 |
| | REFERÊNCIAS | 49 |
| | ANEXO I..... | |
| | | Err |
| | o! Indicador não definido. | |
| | ANEXO II | 53 |

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um bom exemplo de biocombustível pois atende aos critérios exigidos, de ser sustentável, renovável, e de baixo custo, além disso, é o principal substituto do petróleo. O seu uso atualmente é crescente e ideal em nossa sociedade, uma vez que, quando comparado aos combustíveis fósseis, apresenta uma melhor sustentabilidade ambiental por ter fontes reutilizáveis, pois a matéria-prima passível de ser convertida são óleos vegetais e gorduras animais (RAMOS et al., 2017).

Para que haja a conversão dos lipídios em produtos de ésteres de ácidos graxos, ésteres de alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa, é necessário o mecanismo de reação transesterificação dos óleos vegetais com álcool na presença de um catalisador (SANTOS et al., 2017). Estes catalisadores podem ser: homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos. E os principais álcoois a serem utilizados neste fim, são o metanol e etanol.

Segundo Bosi (2015), na produção de biodiesel as principais oleaginosas são plantas que apresentam elevado teor de óleo em suas sementes (soja, algodão, canola e girassol) e em seus frutos (babaçu e palma). As usinas de processamento utilizam o óleo extraído dessas plantas e transformam em biocombustível através da reação de transesterificação. Além dessas oleaginosas, as amêndoas, o amendoim, a avelã, a castanha de caju e o gergelim e, pelo menos, 200 espécies de plantas potenciais para a produção de biodiesel.

A síntese do biodiesel através da catálise homogênea, representa um sistema monofásico, em que reagentes, e catalisadores estão na mesma fase; o que aponta algumas desvantagens desta técnica, pois quando expostos na presença de água, catalisa a reação secundária indesejada, há saponificação e gera efluentes alcalinos, que nada mais são, que águas residuais com elevados grau de toxicidade proveniente do processo de lavagem para a purificação do biodiesel poderá causar problemas de corrosão nos equipamentos, por proporcionar um meio reacional fortemente básico (SOARES, 2018).

Em virtude disso, o uso de catalisadores heterogêneos, possibilita a reutilização do material, facilitando a purificação do biodiesel ao viabilizar a recuperação e a purificação da glicerina, além da geração de efluentes. Ressaltando também, a diminuição nos custos operacionais na produção de combustíveis (CORDEIRO et al., 2011).

Segundo Reyer et al. (2013), a mudança da catalise homogênea para a heterogênea é uma oportunidade de beneficiar a produção de biodiesel nos aspectos econômicos e ambientais.

Porém, do ponto de vista econômico, a aplicação de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, na maioria dos casos, apresenta-se inviável, devido ao alto custo no

desenvolvimento e obtenção desses materiais. Assim, a procura por materiais que possam ser obtidos pela reutilização de rejeitos e resíduos descartados de forma irregular, no meio ambiente, torna-se interessante para síntese de catalisadores heterogêneos básicos (SOARES, 2012).

Nos últimos anos diversos trabalhos são descritos na literatura ressaltando o uso de catalisadores heterogêneos, obtidos de fontes naturais, para produção de biodiesel. Dentre estes o Óxido de Cálcio (CaO) figura como um dos mais promissores, uma vez que pode ter como precursor catalítico, resíduos de casca de ovo, cascas de caranguejo, moluscos, conchas de ostra, casca de arroz e calcário (CARDOSO et al., 2020; MENDONÇA et al., 2017; VIANA e SOUSA 2016; SOARES et al., 2012). O CaO, destaca-se principalmente por sua força básica e sua baixa solubilidade em metanol, quando utilizado na rota metílica (BOEY et al., 2011). Um outro aspecto, importante que vale ser ressaltado, é que o CaO tem sido utilizado como catalisador, nas transformações químicas do glicerol (coproduto da reação de transesterificação) para a produção de acetais, éteres e carbonato de glicerol, que podem ser utilizados como aditivos para combustíveis. (MENDONÇA et al., 2017, 2018 e 2019).

Perante o exposto, o presente trabalho teve como proposta, avaliar o comportamento do óxido de cálcio, extraído do pó das conchas de ostra (*Crassostrea gigas*) como catalisador em reações de transesterificação do óleo de soja, seguindo a rota etanólica.

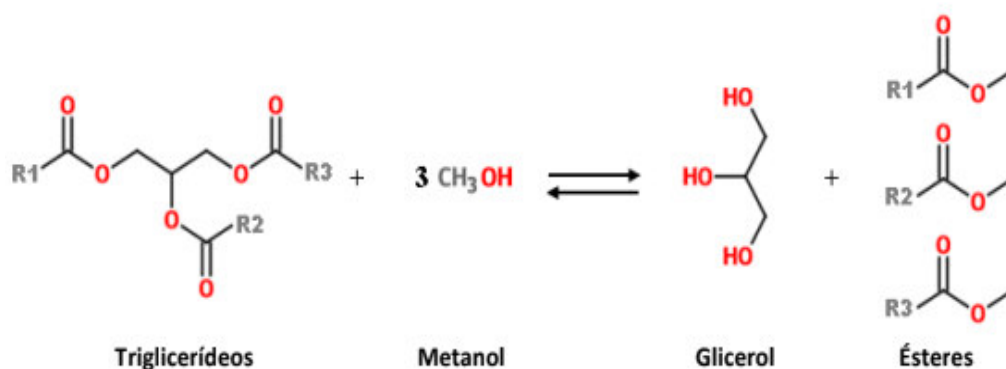
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação é uma reação química que está relacionada a transformação de óleos e/ou gorduras de origem vegetal ou animal com álcoois de cadeia curta em biodiesel. Também é conhecida como alcoolize, pois, consiste na reação entre um triglicerídeo e um álcool, dando como produto o biodiesel e a glicerina. (MENEGETI et al, 2013).

A Figura 1 descreve a reação de transesterificação de óleos vegetais com álcoois, em uma catálise que pode ser ácida ou básica, para a obtenção do biodiesel em forma de ésteres de ácidos graxos, e tendo também como subproduto o glicerol. (CALVET, 2015).

Figura 1 – Mecanismo geral da reação de transesterificação

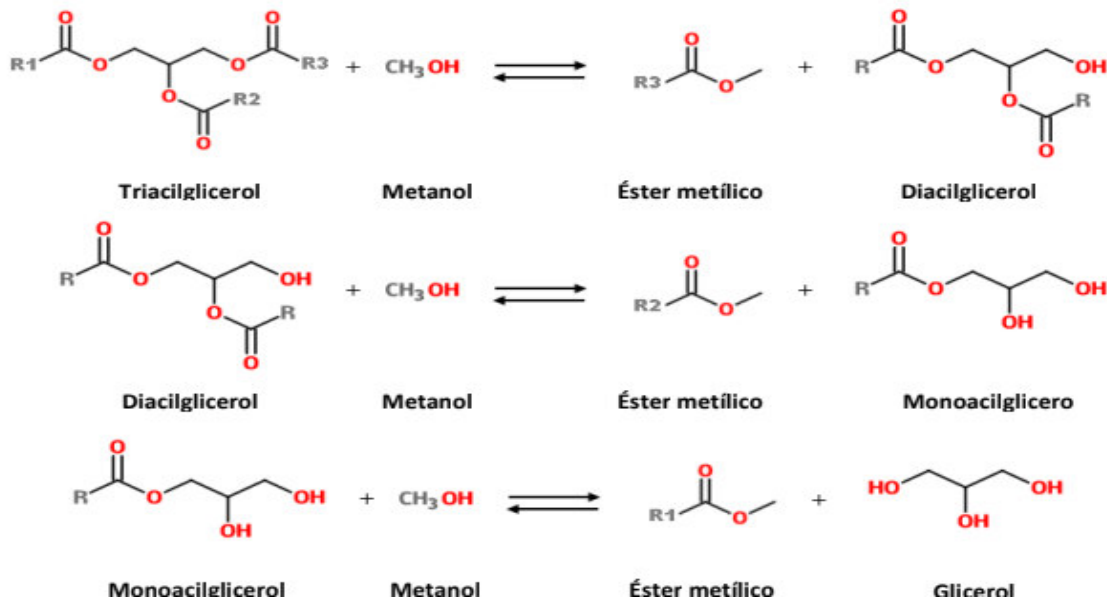


Fonte: Bastos (2020, p. 31)

Estequiometricamente, para que haja a reação são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo, pois a superabundância do álcool provocará o deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos, elevando o rendimento dos ésteres. Algumas variáveis similarmente afetam a reação de transesterificação nas seguintes condições: pureza dos reagentes, razão molar álcool/óleo, temperatura de reação, catalisador e agitação (COSTA et al, 2009).

De maneira mais detalhada, segundo Bastos (2020), a reação de transesterificação consiste em uma sequência de três reações consecutivas, reversíveis, onde os diglicerídeos e monoglicerídeos são produtos intermediários. A Figura 2 representa a sequência da reação que segue: (i) conversão de triglicerídeos para diglicerídeos, (ii) diacilgliceróis para monoglicerídeos e (iii) monoglicerídeos para glicerol; produzindo uma molécula de éster em cada etapa.

Figura 2 – Etapas da reação de transesterificação



Fonte: Bastos (2020, p. 32)

Na reação de transesterificação diversos fatores ou variáveis influenciam no processo de produção de biodiesel, de acordo com as condições reacionais utilizadas para seu processamento, tais como: razão molar, tempo, temperatura, ácidos graxos livres e água, tipo de catalisador, velocidade de agitação e a catálise química (CARDOSO et al, 2020).

Conforme Meher et al (2006) o aumento da razão molar álcool/óleo não influencia as propriedades físico-químicas do óleo, entretanto, se o álcool estiver em uma alta concentração influenciará na separação das fases, pois aumentará a solubilidade dos produtos no meio reacional. E por último, não menos importante, os catalisadores, que são classificados em ácidos, básicos, enzimáticos ou heterogêneos. Destacando que, os catalisadores básicos mais reativos são: hidróxido de sódio, metóxido de sódio, hidróxido de potássio e metóxido de potássio. Quando esses catalisadores são comparados aos ácidos, observa-se que eles promovem a reação em uma velocidade bem maior.

A maior desvantagem do uso de catalisadores básicos se dar quando o óleo contém uma quantidade superior a 1% de ácidos graxos livres e água, pois a reação será desenvolvida no sentido da formação de sabão e não de ácidos graxos. A ausência de umidade no meio reacional proporciona a hidrólise ácida de ésteres alquílicos e triglicerídeos (MOURA et al, 2016).

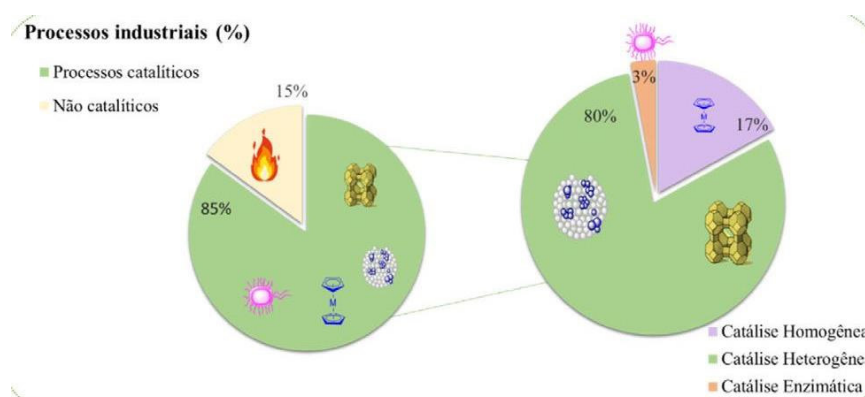
2.2 Catálise

Conforme a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os catalisadores são substâncias com capacidade de aumentar a velocidade de uma reação química sem alterar a energia de Gibbs na reação padrão (ΔG°). Eles permitem que a reação tenha um mecanismo alternativo, sendo mais rápido aquele processo que outrora ocorria com a sua ausência. Ainda que o mesmo participe de toda a reação, ao final de todo o processo ele é regenerado, entretanto, existem reações adicionais que as condições operacionais do sistema induzem à perda durante a atividade catalítica (FERREIRA et al, 2021).

A catálise é a tecnologia mais utilizada na indústria química desde a segunda revolução industrial, responsável por cerca de 70% dos processos industriais e por 80% dos produtos de valor agregado. Desse modo, a catálise exerce um papel de suma relevância em diversos processos, tais como: remediação ambiental, produção de combustíveis, refino do petróleo, síntese de produtos de química fina, na indústria farmacêutica, de polímeros e alimentícia (WANG et al, 2018).

Os três tipos de catálises são: homogênea, heterogênea e enzimática. A catálise homogênea apresenta os catalisadores e os reagentes em uma única fase, por esse motivo, há grande interação, que eleva a um alto rendimento as reações, além disso, possui controle na seletividade, podendo ser classificados como quimiosseletivos, quando reação ocorre preferencialmente com um dos grupos funcionais ou estereosseletivos, que nada mais é que a formação preferencial de um enantiômero ou diastereoisômero em relação ao outro. Porém, à sua grande interação promove uma difícil recuperação e separação do catalisador no produto, a baixa estabilidade do método também podem causar danos ao catalisador utilizado, o que pode render cerca de 15% após a eliminação dos rejeitos (DIAS et al, 2012). A Figura 3 ilustra o percentual de utilização dos processos catalíticos.

Figura 3 – Percentual de utilização dos processos catalíticos e suas respectivas frações



Fonte: Ferreira et al (2021, p. 195)

A catálise enzimática está diretamente relacionada a possibilidade de otimização das características do catalisador por meio da bioengenharia das proteínas, que combinam com centros metálicos, originando as metaloenzimas. Realizadas sob pressão atmosférica, temperatura ambiente, condições amenas que traga um impacto econômico positivo, todos esses fatores levam a uma redução na geração de rejeitos, o que dar origem a processos mais sustentáveis. A desvantagem da técnica é dada por apresentar uma baixa estabilidade, difícil recuperação e o alto custo do processo. Esses obstáculos fazem com que apenas 3% seja a sua aplicação nos processos industriais. (SANTOS et al, 2020).

Nos últimos anos, os catalisadores heterogêneos correspondem a 80% nas produções industriais, usam de metais em escala nanométrica são os que vem atendendo e respondendo de maneira mais eficiente ao esperado, além de ter menor custo, e menor quantidade de metais na sua composição, possuindo ajuste de seletividade a diferentes tipos de produtos e reuso. Contudo apresenta como desvantagem uma baixa exposição aos sítios ativos. (FERREIRA et al, 2021).

2.2.1 Catálise heterogênea

Processo em que o catalisador vai sempre encontrar-se em uma fase distinta a dos reagentes, geralmente é representada por um sólido em contato com um fluido. Os catalisadores heterogêneos demonstram seletividade na transesterificação de óleos e gorduras com álcoois de

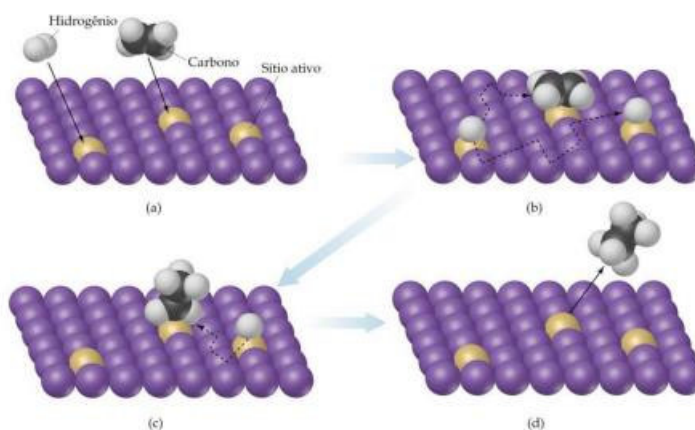
peso molecular elevado, apresentam baixa formação de emulsão, ampla regeneração, ação corrosiva reduzida, e são de fácil remoção no meio reacional. (SINFRÔNIO et al, 2016).

Na produção do biodiesel, os catalisadores heterogêneos são viáveis, pois a catálise apresenta vantagens técnicas como a aplicação do catalisador sólido, no qual possibilita a reutilização do mesmo, pois facilita a purificação do biodiesel viabilizando a sua recuperação, purifica a glicerina, além da redução de eluentes, o que torna os custos operacionais menores na produção dos combustíveis. (CORDEIRO, 2011).

Nesse sistema multifásico, a reação química ocorre em uma velocidade que está diretamente relacionada com o número de sítios ativos que o catalisador possui em sua área superficial em contato à interface dos constituintes, consistindo no rearranjo eletrônico, produtos que abandonam a superfície do catalisador para o sítio de outras moléculas reagentes. (MACIEL et al, 2016).

A catálise heterogênea está condicionada aos fenômenos de transporte e de superfície em destaque, a difusão, a adsorção e a dessorção das moléculas nesses sítios ativos, conforme ilustra a Figura 4.

Figura 4 – Adsorção aos sítios ativos do catalisador



Fonte: Brow et al (2005)

Na Figura 4 (a) representa adsorção das moléculas de hidrogênio e carbono localizados na superfície interna do catalisador, (b) e (c) migração e reação do carbono e hidrogênio aos centros ativos, convertendo-os em intermediários e produtos adsorvidos para então ocorrer uma dessorção dos produtos dos sítios ativos da superfície do catalisador, formando uma molécula de etano (d).

Os sítios ativos são classificados como: sítios ácido-base, sítios metálicos e sítios óxidos metálicos. Aqueles que se caracterizam em ácido-base possuem aplicação em diferentes tipos de polimerização, um clássico exemplo que faz jus a essa afirmação é o craqueamento catalítico,

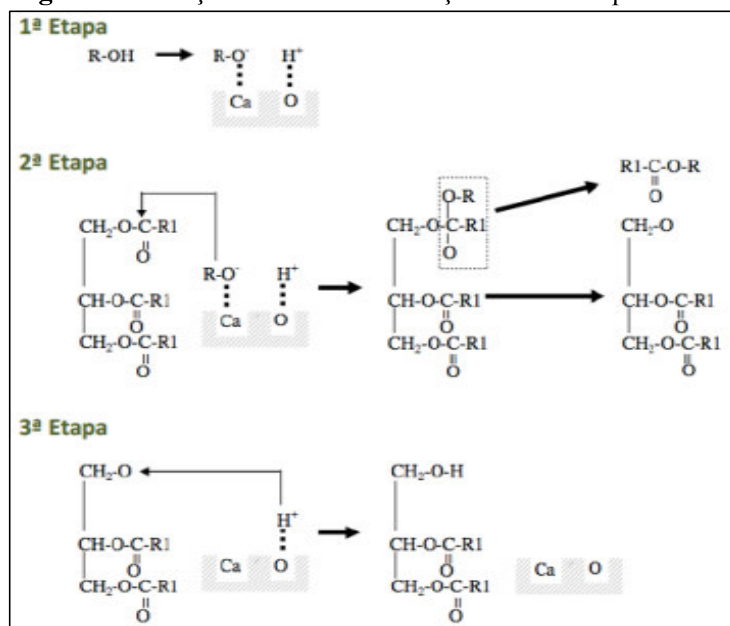
utilizado em indústria de petróleo e que pode ser catalisado por zeólitas. Os sítios metálicos são notados em processos de hidrogenólise, desidrogenação e descarboxilação. Já os sítios de óxidos metálicos são usados em métodos de oxidação seletiva, isomerização, desidrogenação de alcanos, síntese de polímeros, síntese de metanol, valorização de moléculas do petróleo e reações catalisadas por sítios ativos. (FERREIRA, et al 2021).

2.2.2 Catalisadores básicos para produção de biodiesel: Óxido de Cálcio

Os catalisadores básicos usados nas reações de transesterificação apresentam como principais características o baixo custo, alto rendimento, cinética de reação rápida e formação de emulsões e sabão. Conforme ULLAH e colaboradores (2016), os catalisadores alcalinos destacam-se como óxidos metálicos, que exibem alta atividade catalítica na transesterificação, pois a estrutura desses materiais apresentam acidez de Lewis, via íons de metais positivos (cátions) comportando-se como receptores de elétrons, ou podem também, apresenta-se como bases de Bronsted com íons de oxigênio negativos, conhecidos como ânions, agentes receptores de prótons.

Os catalisadores, à base de óxido de cálcio apresentam um elevado desempenho e uma boa estabilidade catalítica nas reações de transesterificação, entre outras vantagens como: baixo custo, acessibilidade, baixa solubilidade em metanol e etanol, além de ser altamente ativo na conversão de óleos vegetais na produção de biodiesel. O óxido de cálcio, também se destaca como um excelente catalisador heterogêneo na produção de biodieseis, por seu alto potencial reacional em condições amenas, sua reutilização, boa tolerância a ácidos graxos (SUDSAKORN et al 2017; TEO et al. 2017).

O esquema da Figura 5 explica como ocorre a reação de transesterificação com (CaO): a primeira etapa ocorre a abstração do próton do álcool pelos sítios básicos do catalisador de cálcio, formando o ânion metóxido em sua superfície; na segunda etapa, o íon metóxido ataca o grupo carbonila da molécula de triglicerídeo, gerando um intermediário tetraédrico remanejado, um ânion diglicerídeo e um éster metílico. Já na terceira etapa, há estabilização do ânion diglicerídeo, restaurado pelo próton no ciclo final, continua até que o ataque dos íons metóxido aos grupos de carbonila do triglicerídeo, formem um mol de glicerol e três mols de éster metílicos. (SOARES, 2018).

Figura 5 – Reação de transesterificação catalisada por CaO

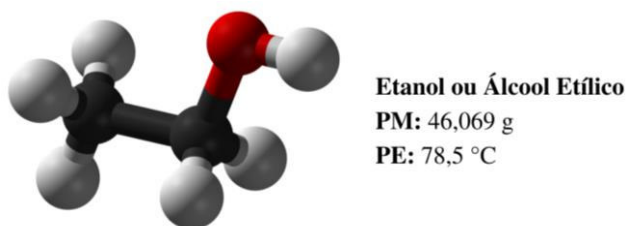
Fonte: Soares (2018, p. 42)

O óxido de cálcio destaca-se como um dos principais catalisadores heterogêneos sólidos por mostrar resultados eficientes para reação de biodieseis. As principais fontes naturais que pode encontra-se o óxido cálcio obtidas de resíduos são nas cascas de caranguejo, cascas de ovo e cascas de moluscos. (NUNES, 2018).

A composição química das conchas de ostra é baseada na formação contínua de camadas do nácar, que tem como estrutura a conchiolina, uma escleroproteína formada por queratina, colágeno e elastina. Esses materiais servem como um cimento para as partes mais rígidas da concha, constituídas por calcita ou aragonita, ambas as bases de cristais de carbonato de cálcio, diferenciadas pela estrutura do arranjo. (BRANDÃO, 2019).

2.3 Álcool Etílico para produção de Biodiesel

O etanol celulósico é o álcool extraído das fibras da cana-de-açúcar, em que o Brasil é o maior produtor mundial do vegetal, por apresentar grandes extensões cultiváveis, assim como um clima benéfico para tal (OLIVEIRA et al, 2019). Também conhecido como álcool etílico, é um líquido incolor, volátil e combustível, cuja fórmula molecular é CH_3CH_2OH , sendo a sua fórmula empírica C_2H_6O . Abrevia-se para EtOH, possui temperatura de ebulição de $(78\text{ }^\circ\text{C})$ (RAMOS et al, 2017). Possui uma densidade de $0,789\text{ g/cm}^3$ e uma massa molar de $46,07\text{ g/mol}$, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 – Estrutura do álcool etílico

Fonte: a autora (2022).

As propriedades físicas do álcool etílico devem-se principalmente à presença do grupo hidroxilo (-OH) e ao fato de ter uma cadeia alifática reduzida. O grupo hidroxilo desempenha um papel muito importante nas interações intermoleculares, realizando ligações de hidrogênio com as moléculas de etanol que lhe são vizinhas, fazendo com que seja mais viscoso e menos volátil que outros compostos orgânicos menos polares. Além disso, o etanol encontra-se o ponto onde as três fases (sólido, líquido e gasoso) se encontram nas condições temperatura e pressão 150 K (-123°C) e $4,3 \times 10^{-4}$ (FOGAÇA, 2022).

O etanol é comumente utilizado como combustível, e na produção de biodieseis, estudos demonstram na conversão de 80%, nas condições com razão molar de 1:12 de óleo de soja e álcool, e 0,3% de NaOH (RAMOS et al, 2017) sendo apresentada na Tabela 1, algumas vantagens e desvantagens do seu uso para produção de biodiesel:

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens do etanol para produção de biodiesel

| Vantagens | Desvantagens |
|--|---|
| Produção alcooleira no Brasil consolidada | Os ésteres etílicos possuem maior afinidade a glicerina, dificultando a separação |
| Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubrificidade, se comparado ao biodiesel metílico | Possui azeotropia, quando misturado em água. Com isso sua desidratação requer maiores gastos energéticos e investimentos com equipamentos. |
| Se for feito a partir de biomassa produz um combustível 100 % renovável. | Os equipamentos de processo da planta com rota metílica é cerca 1/4 do volume dos equipamentos para rota etílica, para mesma produtividade e qualidade. |
| Gera ainda mais economia de divisas. | Dependendo do preço da matéria-prima, o custo biodiesel etílico pode ser até 100 % maior. |
| Não é tão tóxico como o metanol. | |
| Menor risco de incêndios. | |

Fonte: adaptado de DIB (2010).

A disponibilidade do etanol em todo o país, a conversão dos ésteres etílicos apresentarem maior índice de cetano, o fato de apresentar uma maior estabilidade oxidativa,

menor índice de iodo e melhores propriedades de lubrificidade, permitem a produção do biodiesel 100% renovável e com melhor balanço energético por se tratar de um combustível sintetizado da biomassa, além de possuir como vantagens a não-toxicidade e biodegradabilidade. Em contrapartida, a maior problemática do uso da rota etílica se resume nos altos índices de pureza (rendimento de ésteres etílicos depende significativamente da ausência de água na reação), e a dificuldade que existe na separação da fase glicéridica, por consequência da afinidade do etanol com a glicerina. (CARDOSO, 2019).

2.4 Óleo de soja para produção de Biodiesel

O Brasil, por ser possuidor de uma vasta extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel, como a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão-manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, a macaúba e o amendoim, além das de origem animal como o sebo bovino e as gorduras de frango e de suínos. Óleos de descarte, óleos de vísceras de peixes e óleos usados para cocção de alimentos (óleo de fritura) também são utilizados como matérias-primas alternativas. (RAMOS et al., 2017)

A soja, (Figura 7), é uma oleaginosa conhecida como *Glycine Max (L.) Merrill*, é atualmente o quarto grão mais produzido e consumido no mundo. Chegou no Brasil em meados do século XIX, na Bahia, trazida pelos norte-americanos, mas, ao longo dos anos, teve êxito no noroeste do estado do Rio Grande do Sul (RHODEN et al, 2019). Em 59 anos, a soja foi a que teve maior expansão percentual quando comparado as demais oleaginosas do mundo. Entre os anos de 1960 e 2018, a produção global rendeu 1202 % de toneladas (passando de 27 para 378 milhões de toneladas), crescimento considerado muito acima da a produção total de grãos (240%). (GAZZONI et al., 2018).

Figura 7 – Soja (matéria-prima/óleo)



Fonte: A autora (2022).

Para produção de biocombustíveis utilizando óleos vegetais é importante caracterizá-lo, para conhecer os ácidos graxos presentes no óleo. Conforme apresentado na Tabela 2, o óleo de soja comercial apresenta composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3); e são eles que colaboram diretamente para conversão em biodiesel. (NETO et al., 2000).

Tabela 2 – Composição Química dos principais ácidos graxos do óleo de soja

| Nº de carbonos | Ácidos graxos | Concentração (%) |
|-----------------|---------------|------------------|
| C12:0 | Láurico | 0,1 (máx) |
| C14:0 | Mirístico | 0,2 (máx) |
| C16:0 | Palmítico | 9,9 – 12,2 |
| C16:1 (9) | Palmitoléico | Traços – 0,2 |
| C18:0 | Esteárico | 3 – 5,4 |
| C18:1 (9) | Oléico | 17,7 - 26 |
| C18:2 (9,12) | Linoleico | 49,7 – 56,9 |
| C18:3 (9,12,15) | Linolênico | 5,5 – 9,5 |

Fonte: Adaptação de Neto et al (1999).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Obter o Óxido de Cálcio (CaO) através da calcinação do pó de conchas de ostra (*Crassostrea gigas*) para aplicação como catalisador, na reação de transesterificação com etanol.

3.2 Objetivos Específicos

- a) Calcinar o pó de conchas de ostra a 850 °C e 950 °C;
- b) Caracterizar o óxido de cálcio (CaO), oriundo do pó de conchas de ostras pelas técnicas FTIR, MEV, DRX;
- c) Caracterizar o óleo de soja comercial pelo índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e densidade;
- d) Aplicar o catalisador na reação de transesterificação com álcool etílico e óleo de soja (previamente ativado);
- e) Analisar o produto final, por Cromatografia de Camada Delgada (CCD), Cromatografia a Gás com Espectrometria de Massas (CG-MS) e Cromatografia a Gás com Detector de Ionização de Chama (GC-FID).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Núcleo de Combustíveis, Catalise e Ambiental (NCCA) da Universidade Federal do Maranhão assim como as análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Cromatografia a Gás acoplada ao Espectrômetro de Massas e Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama (GC-FID). A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no laboratório BIOMMA - UFMA e a Difração de Raios X (DRX) no CEMAT-UFMA.

4.1 Reagentes

Os principais reagentes utilizados no presente trabalho foram: Álcool Etílico (99,8 %), Hexano (65 %), Iso-Octano (28 %) e Éter Etílico (98%) foram adquiridos da ISO FAR; Nonadecanoato de Metila ($\geq 98,0$ %) foram obtidos da SIGMA. As soluções que foram manipuladas: Hidróxido de Sódio NaOH (0,1 mol/L), Iodeto de Potássio KI (15%), Ácido Clorídrico HCl (0,5 mol/L) e Hidróxido de Potássio KOH (4%); e o óleo de soja refinado da marca Lisa que foi comprado no comércio de São Luís, Maranhão, Brasil.

4.2 Equipamentos

Na Tabela 3 estão descritos os equipamentos utilizados nesta pesquisa.

Tabela 3 – Equipamentos

| Equipamentos | Fabricante / Modelo |
|---|--------------------------------|
| Balança Analítica | SHIMADZU, modelo AUW 220D |
| Centrífuga | FANEM, Modelo 206 BL |
| Chapa de Aquecimento com Agitação Magnética | QUIMIS, Q216-22 |
| Cromatógrafo a Gás (CG-2010) acoplado com Espectrômetro de Massas (CG-EM QP2010 Plus) | SHIMADZU, modelo CG-2010 plus |
| Difratômetro de Raios X | BRUKER, Modelo D* Advanced |
| Estufa | QUIMIS, Q-317B32 |
| Forno Mufla | FORNITEC, modelo 1200 |
| Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | SHIMADZU, Modelo IRPRESTIGE-21 |
| Microscópio Eletrônico de Varredura | HITACHI TM3 |
| Reator Autoclave | PARR®, modelo 4848 |
| Peneira | A BROZINOX, 140 mesh |

Fonte: a autora (2022).

4.3 Caracterização físico-química do Óleo de Soja

As análises físico-químicas são muito empregadas na identificação e avaliação das características e qualidades dos óleos. As amostras de óleo foram caracterizadas de acordo com os parâmetros de: índice de acidez, índice peróxido, índice saponificação e densidade.

Todas as análises descritas acima foram realizadas, em triplicatas, seguindo os Métodos da American Oil Chemists' Society (AOCS, 2004).

Para o branco utilizou-se 200 µL de água deionizada.

4.3.1 Índice de acidez (IA) – Ca 5a – 40 (AOCS)

Foram pesados 2 g de óleo de soja, adicionados 25 ml da solução de éter etílico (2:1), gotejados três gotas de fenolftaleína 1% e titulado com solução de NaOH 0,1 M padronizada, até o aparecimento da coloração rósea. O índice de acidez foi calculado conforme a Equação 1:

$$Ia = \frac{V.Fc.M.28,2}{Ma} \quad (\text{Equação 1})$$

V – Volume em mL gastos do titulante

M – Molaridade da solução titulante

Fc – Fator de correção da solução titulante

Ma – Peso da amostra

4.3.2 Índice de peróxido (IP) – Cd 8-53 (AOCS)

Pesou-se 2 g da amostra, acrescentou-se 30 ml da solução ácido acético-diclorometano (3:2), adicionou-se 0,5 ml da solução saturada de KI 15%; deixou-se em repouso (no escuro) por 1 minuto. Em seguida, acrescentou-se 30 ml de água destilada, titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 M padronizada, a titulação continuou até que a coloração desapareceu. Adicionou-se 0,5 ml da solução (indicadora) de amido 1% e continuou-se a titulação, até o desaparecimento da coloração azul. O índice de peróxido foi calculado de acordo a Equação 2:

$$Ip = \frac{(Vb - Va).Fc.M}{Ma} \times 1000 \quad (\text{Equação 2})$$

Vb – Volume do branco (ml)

M – Molaridade da solução titulante

Va - Volume da amostra (ml)

Ma – Peso da amostra (g)

Fc – Fator de correção da solução titulante.

4.3.3 Índice de saponificação (IS) – Cd 3-25 (AOCS)

Nesse método, foram pesados 2 g do óleo vegetal, adicionado 20 ml da solução de KOH (hidróxido de potássio) 4%, e colocado em um agitador magnético conectado ao condensador durante 30 minutos. Em seguida, esperou-se esfriar e gotejou-se 3 gotas de fenolftaleína e titulou-se com solução de HCl 0,5 M padronizada.

O índice de saponificação foi calculado conforme a Equação 3:

$$IS = \frac{(Vb - Va) \cdot Fc \cdot M \cdot 56,10}{Ma} \quad (\text{Equação 3})$$

Vb – Volume do branco

M – Molaridade da solução titulante

Va – Volume da amostra

Ma – Peso da amostra

Fc – Fator de correção da solução titulante

56,10 - Massa molar do KOH

4.3.4 Densidade Relativa – Ca 10a – 25 (AOCS)

Neste experimento, o picnômetro foi pesado vazio, após lavado e seco, completamente. Antes de proceder a medida ele foi calibrado, enchendo o com água destilada, fechado com tampa de vidro e pesado em balança analítica. O mesmo procedimento foi realizado com o óleo de soja, que foi adicionado, cuidadosamente pelas paredes do frasco para prevenir a formação de bolhas de ar. As análises, tanto com água, quanto com o óleo, foram realizadas em triplicatas, à temperatura ambiente e o cálculo da densidade é dado pela Equação 4:

$$\text{Cálculo da Densidade Relativa: } D = \frac{Mo - M}{Ma - M} \quad (\text{Equação 4})$$

Mo – Massa do picnômetro mais óleo

Ma – Massa do picnômetro mais água

M – Massa do picnômetro

4.4 Obtenção e Caracterização do Catalisador – CaO

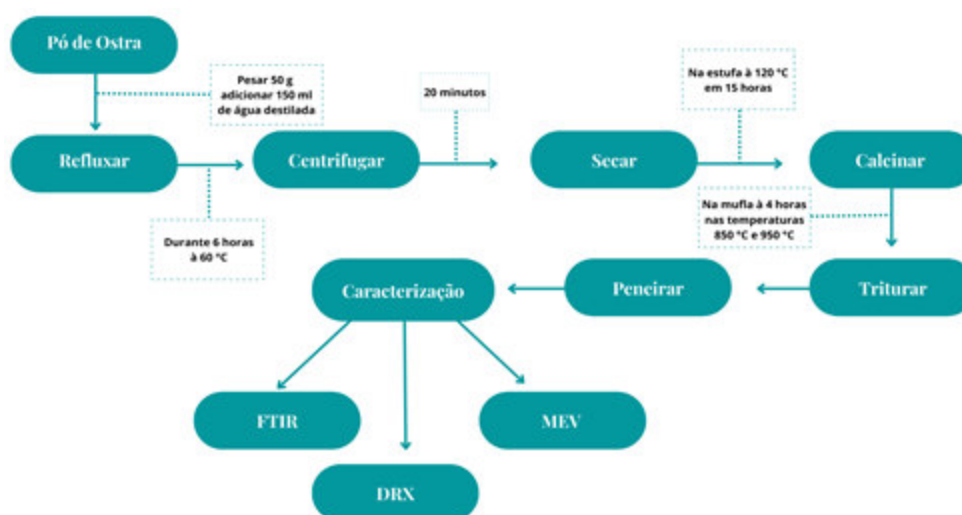
4.4.1 Ativação do catalisador

O catalisador foi obtido pela decomposição térmica, em mufla, do pó de conchas de ostra, em duas temperaturas 850 °C e 950 °C, por 4 horas. O processo de calcinação é endotérmico e ocorre de acordo com a Reação 1, produzindo o óxido de cálcio e dióxido de carbono.



A ativação catalítica do óxido de cálcio e o procedimento para caracterização estão descritas na Figura 8:

Figura 8 – Fluxograma de ativação do CaO extraído do pó de conchas de ostras e sua caracterização.



Fonte: a autora (2022)

4.4.2 Caracterização do catalisador

a) Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O pó de ostra *in natura* e calcinado (850 °C e 950 °C) foram analisados através da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-Prestige – 21) da Marca Shimadzu, utilizando como suporte pastilhas de KBr (previamente seco em estufa a 100 °C, por 1 hora). Ainda foram feitas pastilhas com hidróxido de cálcio e o carbonado de

cálcio, para compará-los com o óxido de cálcio. Todos com medidas na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

b) *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Para caracterização morfológica do pó de ostra in natura e calcinado (850 °C e 950 °C) foram obtidas micrografias em um Microscópio Eletrônico de Varredura da Marca HITACHI TM3, equipado com um Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (EDX) para análise elementar, com ampliações em 100, 500, 1000, 2000 e 5000x.

c) *Difração de Raios X (DRX)*

Os padrões de difração de raios x das amostras do pó de ostra in natura e calcinado (850 °C e 950 °C) foram obtidos em um difratômetro de raios x, BRUKER modelo d8 advance. O equipamento foi operado a 40 kV e 150 mA, utilizando radiação de Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), com uma velocidade de varredura de 0,02o/min para um intervalo de 2θ de 5 a 70°.

4.5 Síntese e Caracterização do Biodiesel

As reações de transesterificação foram realizadas em duplicatas, de acordo com os seguintes parâmetros: pó de ostra calcinado a 850 °C e 950 °C, razão molar 1:9 (óleo/álcool), a temperatura de 80 °C, tempo de reação de 6 h e quantidade de catalisador (3% e 5%). No processamento das reações foi utilizado um reator da marca Parr, de aço inox (Modelo 4561) e controlador Parr (Modelo 4842); a mistura reacional (óleo, álcool etílico e catalisador) foi mantida sob agitação constante.

4.5.1 Síntese do Biodiesel Etílico de Soja

Para uma melhor clareza do processo reacional, os ensaios catalíticos foram divididos em dois Grupos (I e II), sendo o Grupo I, formado pelas reações R1, R2 (850 °C) e R3, R4 (950 °C) com catalisador a 3%, enquanto o Grupo II foi constituído por R5, R6 (850 °C) e R7, R8 (950 °C), utilizando catalisador a 5%.

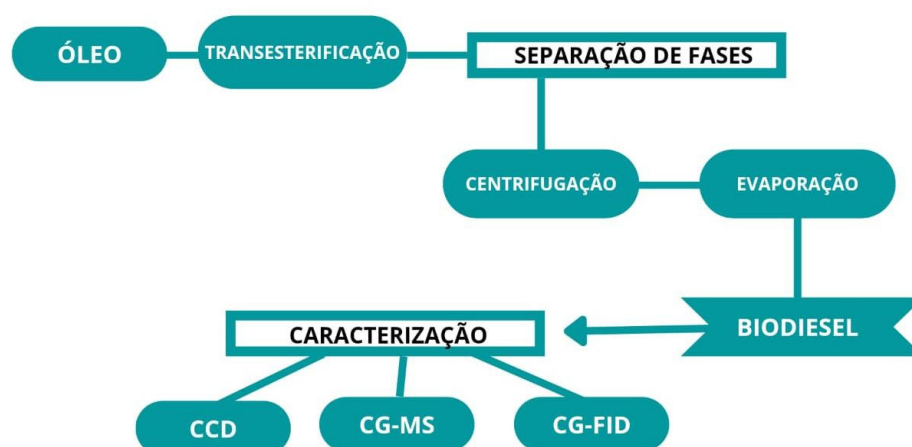
Após completado o tempo de reação, o produto foi transferido para tubos falcon de 45 mL e centrifugado por 30 min a 3600 rpm, para recuperar o catalisador. Em seguida o sobrenadante foi adicionado a um balão de fundo redondo e levado ao rotaevaporador para

eliminação do excesso de etanol. O produto final foi seco em estufa a 110 °C por uma hora e por fim armazenados em tubos falcon, para posterior análises no GC-MS e GC-FID.

Com o objetivo de determinar o perfil em ácidos graxos do óleo de soja, foi conduzida uma reação de transesterificação, em sistema aberto, tendo como catalisador o hidróxido de potássio (KOH), seguindo os mesmos parâmetros de temperatura, razão molar e quantidade de catalisador, descritos anteriormente. Essa reação foi empregada como um padrão de referência para as demais.

A Figura 9, representa o diagrama de procedimentos para produção do biodiesel e sua caracterização.

Figura 9 – Fluxograma do processo de obtenção do biodiesel



Fonte: a autora (2022).

4.5.2 Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Após a etapa de síntese do biodiesel, o produto de reação foi analisado qualitativamente por CCD, em placas de TLC sílica gel 60 F254 20x20 cm Analytical Chromatography. O eluente foi utilizado nas seguintes proporções: hexano, éter etílico e ácido acético (8:4:0,2). Com auxílio de um capilar as amostras de óleo, biodiesel de referência e produto de reação foram adicionadas nas placas cromatográficas; colocadas em uma cuba com eluente. As cromatoplasmas, após eluição, foram retiradas da cuba, secas ao ar, por alguns minutos e reveladas no vapor de iodo.

4.5.3 Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS)

Posteriormente o produto da reação de transesterificação, foi analisado em um Cromatógrafo de Gás (CG-2010) acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM QP2010 Plus), ambos da Shimadzu, utilizando uma coluna capilar ZB-FFAP (30m x 0,25 mm x 0,25 µm). Manuseou-se o fluxo de gás de arraste com Hélio numa velocidade linear de 30 cm/sec e fluxo da coluna 1,0 mL/min.

4.5.4 Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama (CG-FID)

O teor de ésteres foi determinado segundo a norma EN14103 (14103:2011, 2011) utilizando um Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama (GC-FID) da marca Shimadzu, com uma coluna apolar de sílica fundida (30m x 0,25 mm x 0,25 µm) da Supelco. O padrão interno utilizado foi o Nonadecanoato de Metila, solubilizado no solvente iso-octano. A temperatura do forno: 60 °C por 2 min, rampa de aquecimento até 200 °C (10 °C/min), nova rampa de aquecimento até 240 °C (5 °C/min), permanecendo na temperatura final por mais 7 min. A temperatura do injetor e detector, ambos a 250 °C, fluxo de gás de arraste (H₂) de 2 mL/min e razão de split de 100.

4.5.5 Preparo do Padrão Interno

Em um béquer de 10mL foi pesado 0,1225 g do Nonadecanoato de Metila (5 mg/mL corrigido pela sua pureza, ≥ 98%) em seguida solubilizado em iso-octano, transferido para um balão volumétrico de 25 mL e aferido o volume com o mesmo solvente. No caso das amostras (Produto das reações) foi pesado 125 mg em vials de 5 mL e dissolvidas em 2 mL da solução padrão descrita anteriormente. O teor de ésteres foi determinado, pelo Método de Padronização Interna, empregando a Equação descrita abaixo:

$$\%Esteres = \left(\frac{\sum A - API}{API} \times \frac{CPI \times VPI}{m} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

$\sum A$ = Soma das áreas dos componentes majoritários e do padrão interno;

API = Área do padrão interno (Nonadecanoato de Metila);

CPI = Concentração em mg/mL de Nonadecanoato de Metila;

VPI = Volume em mL de Nonadecanoato de Metila;

m = massa em grama da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na sequência serão mostrados os resultados da caracterização do óleo, do catalisador pelas técnicas (FTIR, DRX e MEV) e do biodiesel etílico de soja por CCD, CG-MS e CG-FID.

5.1 Caracterização do Óleo de Soja

Foram determinados os seguintes parâmetros de qualidade no óleo de soja: acidez, peróxido, saponificação e densidade. Conforme a Figura 10:

Figura 10 – Análises físico-químicas do óleo de soja



Fonte: a autora (2022).

Os resultados obtidos das análises físico-químicas estão descritos na Tabela 4:

Tabela 4 – Parâmetros físico-químico do óleo de soja.

| ÍNDICES | RESULTADOS | VALORES DE REFERÊNCIA |
|---|------------|-----------------------|
| Índice de Acidez (mg KOH g ⁻¹) | 1,65 | 0,4 - 0,8 |
| Índice de Peróxido (meq kg ⁻¹) | 6,3 | Até 10 |
| Índice de Saponificação (mg KOH g ⁻¹) | 180,40 | 180 - 200 |
| Densidade (g cm ⁻³ ; a 25 °C) | 0,92 | < 1 |

Fonte: a autora (2022).

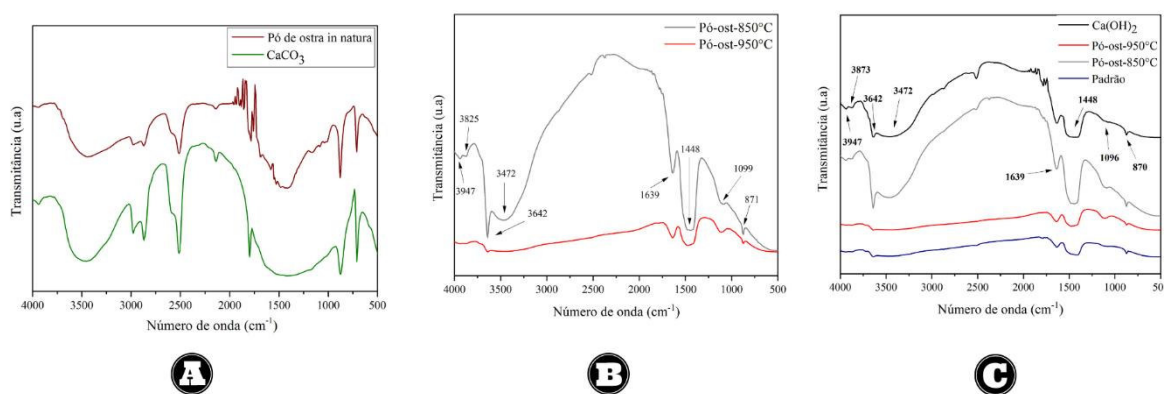
Com relação ao **índice de acidez** observamos que o valor encontrado para o óleo de soja foi superior ao descrito na referência, este fato pode ser explicado, na maioria dos casos, devido

à falta de qualidade da matéria prima, outros aspectos, como rancidez ocasionada por enzimas, umidade acelerada, aquecimento e luz, também podem contribuir, para um elevado teor deste parâmetro. O valor para o **índice de peróxido**, que é o produto da oxidação da gordura do óleo, foi aceitável para a norma. Em relação ao **índice de saponificação**, cujo método expressa o número em miligramas de hidróxido de potássio para saponificar um grama de amostra, de acordo com os dados verificamos que o óleo de soja apresentou comportamento favorável de acordo com a literatura. A **densidade** é utilizada como um parâmetro de verificação de adulteração em óleos por adição de águas e outras substâncias, e está conforme ao índice de aceitação da metodologia (IAL, 2008).

5.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do Pó de Ostra

Os espectros de FTIR do pó de conchas de ostras (*in natura*) e carbonato de cálcio (A), pó de ostra calcinado a 850°C e 950°C, 4 h (B), respectivamente; hidróxido de cálcio, pó de ostra calcinado a 850°C e 950°C e óxido de cálcio comercial (C), estão demonstrados na Figura 11.

Figura 11 – Espectros de FTIR para o pó de ostra *in natura*, e calcinado à 850° e 950° C



Fonte: a autora (2022).

A Figura 11 (A) mostra os modos vibracionais na faixa de 1600 a 1400 cm^{-1} , que correspondem aos estiramentos da ligação (C=O), que está associada a fase calcita do carbonato de cálcio, confirmado sua presença nos dois espectros. Os outros modos vibracionais, que correspondem a mesma amostra aparecem por volta de 870 a 700 cm^{-1} , e podem ser atribuídas ao grupo CO_3^{2-} o que pode ser comprovado, pelos estudos de Correia e Colaboradores, 2015.

Dados semelhantes, também foram observados por Boro e colaboradores (2011), quando utilizaram cascas de moluscos (*Turbonilla striatula*).

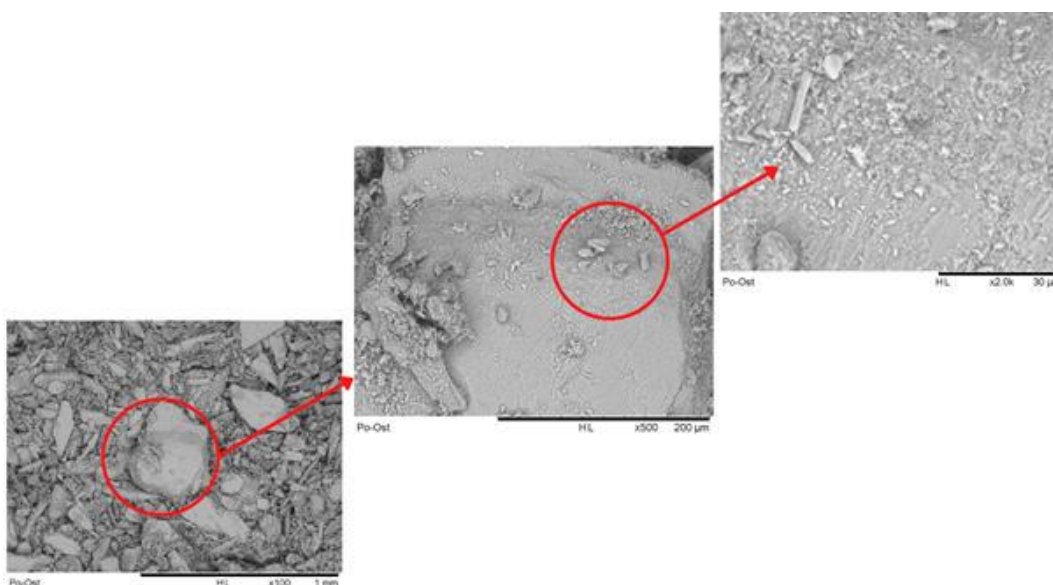
Os modos vibracionais na faixa entre 3642 a 3472 cm^{-1} , observados nas Figuras 11 (B e C), confirmam a presença de Ca(OH)_2 nas amostras calcinadas, o que pode significar a ocorrência de hidratação do óxido de cálcio, por meio da absorção da umidade do ar, ou de moléculas de água na superfície externa da amostra, durante o manuseio para registrar os espectros. Tal comportamento é visto, com maior evidência, na amostra calcinada a 850°C.

Com o aumento da temperatura, amostra calcinada a 950 °C, ocorreu a decomposição do CaCO_3 em CaO e CO_2 , que está relacionada a diminuição dos modos vibracionais na região entre 1600 a 1400 cm^{-1} , do espectro, onde revela que a presença do estiramentos equivalente a hidroxila (O-H) desaparece, e assume um comportamento similar ao do CaO comercial (referência padrão), o mesmo comportamento foi observado para a banda fraca, em torno de 871 cm^{-1} atribuída as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações O-C-O. Estes resultados estão de acordo com os relatados por SOARES (2018). A formação do catalisador, CaO e a presença de Ca(OH)_2 nos espectros de FTIR, são confirmadas pela análise de DRX, realizada neste trabalho.

5.3 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) do Pó de Ostra

A morfologia do pó de ostra *in natura* e calcinado nas temperaturas de 850 °C e 950 °C, foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e encontram-se reveladas nas Figuras 12 e 13 (A e B), respectivamente. O objetivo da análise foi visualizar as modificações na superfície do material, utilizado como suporte, para obtenção do catalisador óxido de cálcio.

Figura 12 – MEV do Pó de conchas de ostra *in natura*



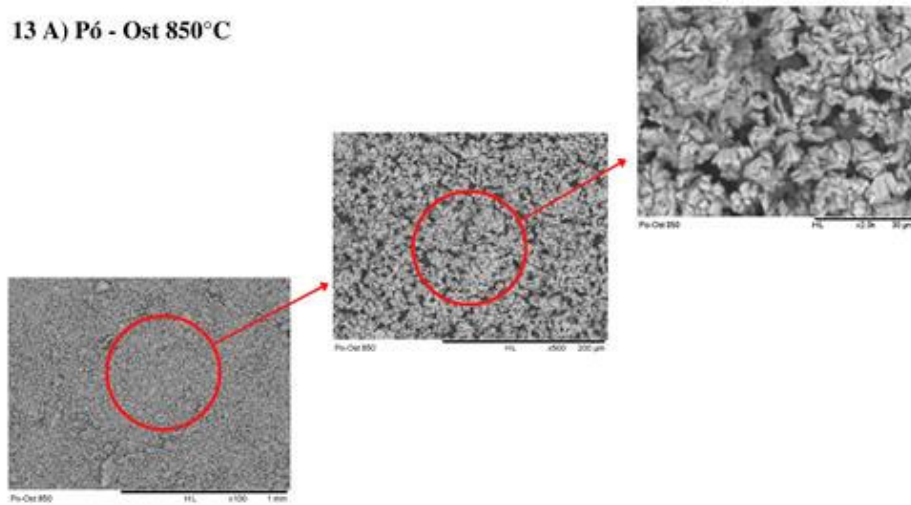
Fonte: a autora (2022).

A micrografia da Figura 12 apresenta distinção variada em sua morfologia, composta por aglomerados de grãos porosos e blocos densos atribuídos a presença de CaCO_3 , esta observação pode ser comparada com estudos realizados por Silva e colaboradores (2010). As fraturas no corpo das conchas *in natura*, exibe camadas internas em forma de lamelas, que compõem as estruturas cristalina das conchas, basicamente calcita na forma de carbonato de cálcio (CaCO_3).

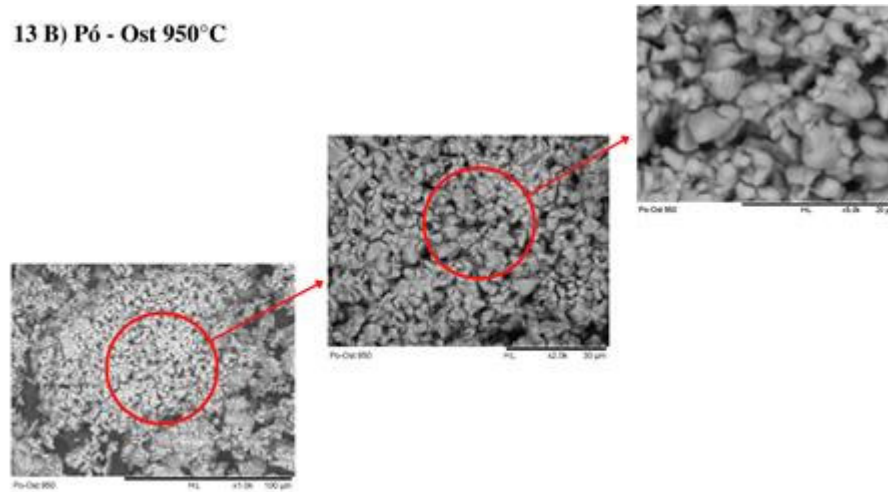
Nas Figuras 13A e 13B, é possível visualizar mudanças significativa na morfologia das amostras, onde é possível observar o desaparecimento da superfície aglomerada, e o surgimento de partículas (Ca^{2+}) de diversos tamanhos e formas distribuídas na superfície do material. Este fenômeno torna-se mais evidente no material calcinado a 950°C, onde, não se observa mais, os blocos maciços de CaCO_3 , sendo confirmado pelas imagens de EDS (Figura 14).

Figura 13 – MEV das amostras calcinadas a 850 °C (A) e 950 °C (B)

13 A) Pó - Ost 850°C



13 B) Pó - Ost 950°C



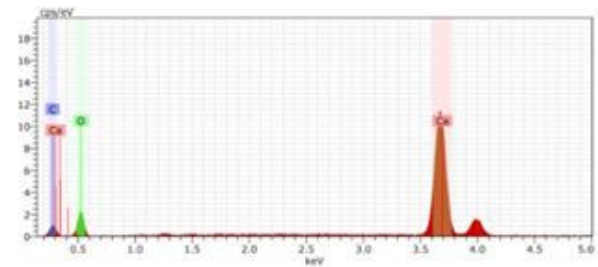
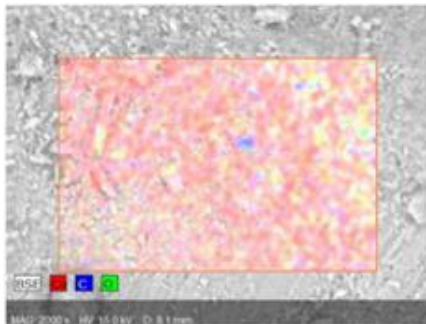
Fonte: a autora (2022).

No ANEXO I, encontram-se as demais imagens de MEV, das amostras de pó de ostra *in natura* e calcinada a 850 e 950 °C, respectivamente.

A composição elementar foi definida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), onde é possível identificar a presença de partículas de cálcio, como mostra a imagem do material calcinado e seus respectivos espectros (Figura 14).

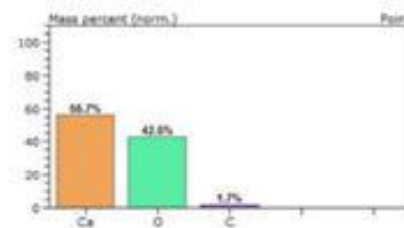
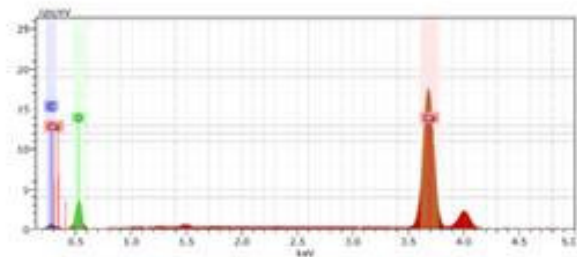
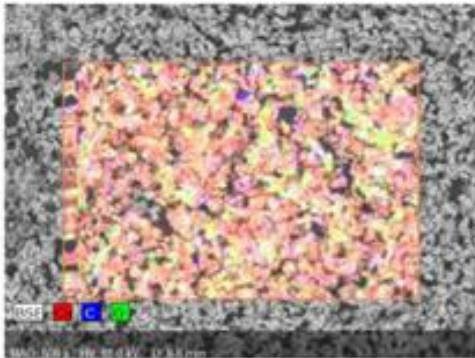
Figura 14 – Espectros de EDS do pó de ostras, *in natura* (A) e calcinado a 850 °C (B) e 950 °C (C)

(14 A)



Pó Ost (in natura)

(14 B)

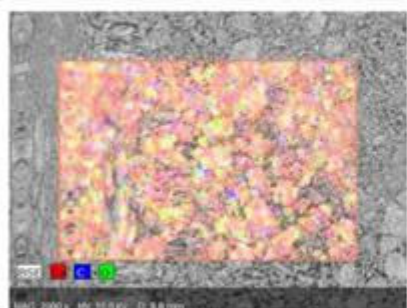


Pó Ost (850 °C)

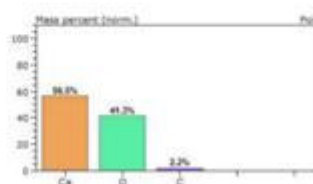
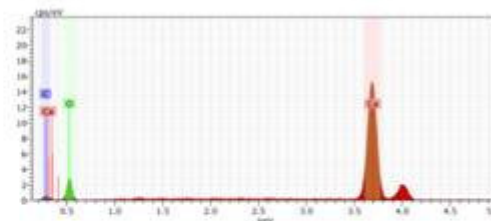
Fonte: a autora (2022).

Continuação da **Figura 14**.

(14 C)



Pó Ost (950 °C)



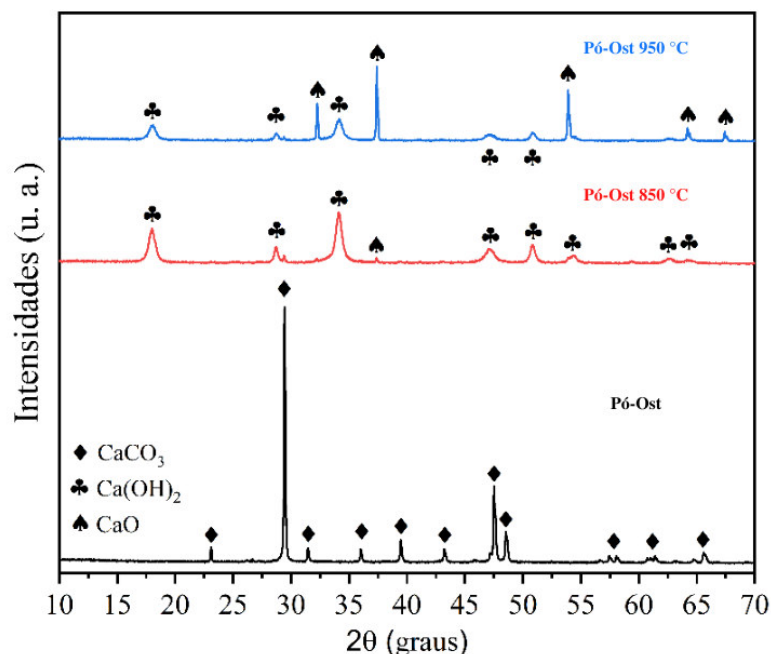
Fonte: a autora (2022)

As análises confirmaram por meio da composição química elementar qualitativa, que as partículas dispersas no material, são constituídas em sua grande maioria por Cálcio (56%), seguida de Oxigênio (42%) e de Carbono (1,9%).

5.4 Difração de Raios X (DRX) de Pó de Ostra

O padrão de Difração de Raios X para o pó de conchas de ostra *in natura* e calcinado nas temperaturas de 850 °C e 950 °C, encontram-se ilustrados na Figura 15, em que é possível observar de forma bem definida a presença de uma fase cristalina atribuída ao CaCO₃ (calcita). Com relação a amostra calcinada a 850 °C a predominância é dada pela presença do hidróxido de cálcio Ca(OH)₂ em relação ao óxido de cálcio. No caso da amostra calcinada à 950 °C é perceptível a existência dos picos característicos do óxido de cálcio, contudo, ainda é possível verificar a aparição de picos com menor intensidade que estão relacionados ao Ca(OH)₂.

Figura 15 – Difratomogramas de raios x para Pó-Ost (*in natura*) e calcinada à: 850 °C e 950 °C



Fonte: a autora (2022).

Os picos de difração de (CaO) que podem ser observadas em $2\theta = 37,5^\circ, 53,71^\circ, 63,97^\circ, 67,18^\circ$, estes resultados são semelhantes aos encontrados nos estudos de (ALONSO et al, 2010; VERSIU et al, 2011; YIN, et al., 2016; NUNES, 2018) que indicam a fase cristalina do CaO.

Para alguns autores (NUNES, 2018; BORO et al., 2011; REZAEI et al., 2013) nas temperaturas acima de 760°C as fases cristalinas referentes ao carbonato de cálcio já vão gradativamente desaparecendo, sendo substituídas pelas fases ligadas à presença dos óxidos. Contudo, neste trabalho a amostra calcinada a 850°C não apresenta este mesmo comportamento, pelo contrário, a maioria dos seus picos, ainda estão fortemente representando a aparição de Ca(OH)₂, o que significa presença de água, e a não conversão do catalisador a fase cristalina. Observamos que tal resultado corresponde as caracterizações descritas anteriormente – FTIR (Figura 12).

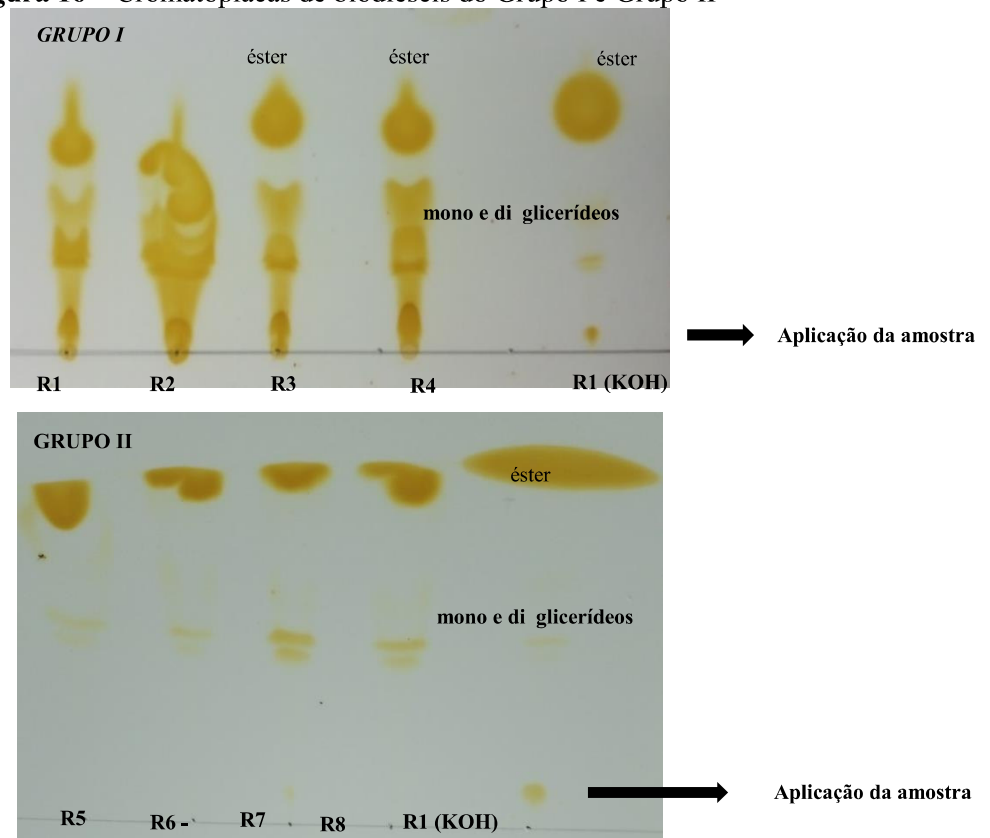
Aqui, cabe pontuar alguns aspectos importantes, relacionados a obtenção do CaO. Quando se utiliza material extraído de fontes naturais, no caso o óxido de cálcio, é importante atentarmos para alguns aspectos: a calcinação perfeita do carbonato de cálcio, depende das condições de operação do forno, da quantidade de matéria prima, e ainda fatores como porosidade, tamanho dos poros, presença de impurezas e a composição química (Soares e

colaboradores, 2007 citado por Alves et al., 2016). Segundo esses, pesquisadores para matérias prima com altos teores de pureza, a faixa de temperatura para decomposição do CaCO_3 está em torno de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Logo, todos esses aspectos influenciam ou podem influenciar na eficiência do produto final, no caso o CaO , como catalisador.

5.5 Análise Qualitativa – Cromatografia em Camada Delgada (CCD) das reações de transesterificação

Para confirmar qualitativamente a conversão dos triglicerídeos foi realizada a Cromatografia de Camada Delgada (CCD), obtendo duas placas com sinais cromatográficos, conforme mostra a Figura 16, na qual refere-se ao **Grupo I** (reações utilizando o catalisador a 3%), e ao **Grupo II** (reações utilizando o catalisador a 5%).

Figura 16 – Cromatoplasas de biodieseis do Grupo I e Grupo II



Fonte: a autora (2022).

As reações (**R1, R2, R5 e R6**) são produtos dos biodieseis do catalisador calcinado á $850\text{ }^\circ\text{C}$; enquanto (**R3, R4, R7 e R8**) correspondem aos biodieseis do catalisador á $950\text{ }^\circ\text{C}$. Podemos observar que o biodiesel está distribuindo na fase superior da placa. A corrida

cromatográfica demonstra a presença de mono e diacilglicerídeos, e um pouco mais acima, manchas que correspondem a presença dos triglicerídeos, presentes no óleo, confirmado, assim a não formação total dos ésteres. Os melhores resultados podem ser observados para os biodiesel etílicos de soja, catalisados com pó de ostra calcinado à 950 °C, onde foi possível verificar uma macha, bem definida, na mesma altura do padrão de referência (R1, KOH). Estes resultados foram confirmados, com as análises no GC-MS e GC-FID.

5.6 Ensaios Catalíticos

Na Tabela 5 encontram-se descritos, em duplicata, os resultados dos teores de ésteres (analisados no CG-FID), das transesterificações catalisadas com CaO e da reação com KOH (utilizada como um padrão de referência).

Tabela 5 – Dados dos Teores de Ésteres por GC- FID

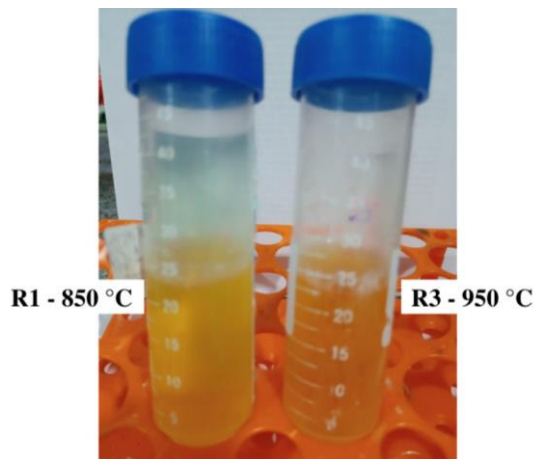
| Reações | Quantidade de catalisador (%) | Temperatura de Calcinação do pó de ostra (°C) | Teor de Éster (%) |
|------------------------|-------------------------------|---|-------------------|
| R1 | 3 | 850 | 22,9 |
| R2 | 3 | 850 | 8,7 |
| R3 | 3 | 950 | 75,2 |
| R4 | 3 | 950 | 83,2 |
| R5 | 5 | 850 | 3,1 |
| R6 | 5 | 850 | 1,7 |
| R7 | 5 | 950 | 4,5 |
| R8 | 5 | 950 | 4,2 |
| R1 (KOH) Referência | 3 | ----- | 88,4 |

Fonte: a autora (2022).

Os valores descritos na Tabela 5, com relação aos teores de ésteres a partir dos ensaios catalíticos, nos dois tratamentos térmicos, sucederam resultados bem diferentes. Podemos observar a efetividade do pó de ostra, quando calcinado a temperatura de 950 °C, revelando que nesta condição houve a formação satisfatória do catalisador CaO. Um outro ponto observado como relevante, diz respeito a quantidade de catalisador, pois quando utilizado a 3%, promoveu um melhor rendimento no teor de éster. Estes resultados estão de acordo com o descrito no trabalho de Boro e colaboradores (2011), que utilizaram esta mesma proporção de catalisador em suas reações.

Observamos na Figura 17, um comparativo nos produtos das duas reações aos tratamentos térmicos: R1 a 850 °C e R3 a 950 °C, que apresentaram o melhor teor de éster; verificamos que na temperatura de 950 °C esperava-se um rendimento superior, contudo, não atingiu devido a interferência do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ em sua composição.

Figura 17 - Produtos de Reação

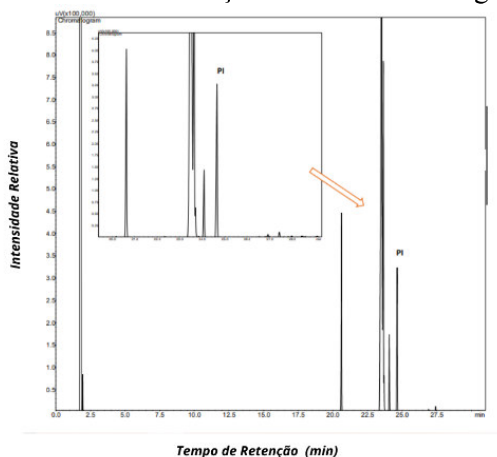


Fonte: a autora (2022).

5.7 Análise do Perfil Cromatográfico do Biodiesel (CG-MS) e (CG-FID)

Com o objetivo de traçar o perfil químico dos ácidos graxos, presentes no óleo de soja, foi conduzida uma reação com KOH, que podemos observar na Figura 18:

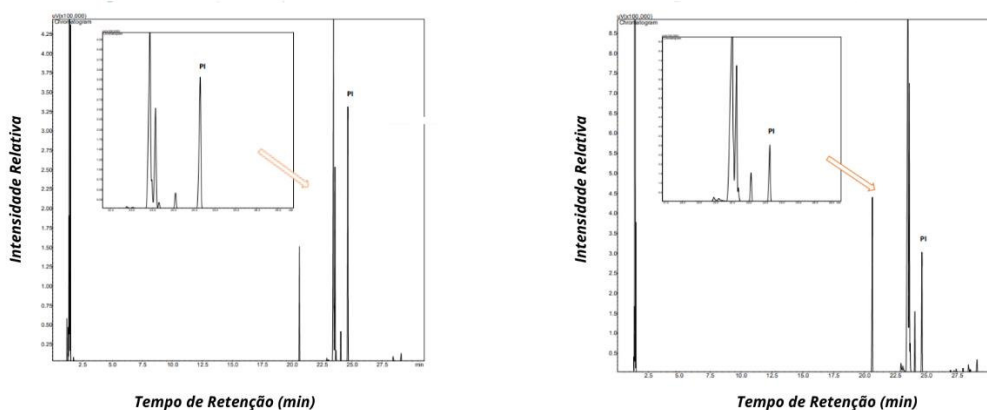
Figura 18 – Cromatogramas referente a reação via catálise homogênea R1 KOH 4h



Fonte: a autora (2022).

Analisando os dados dos cromatogramas de íons totais (TIC) dos produtos de reação do biodiesel etílico de soja, confirmamos que os resultados foram satisfatórios, com relação a formação dos ésteres para as reações R1, R3 e R4, conforme ilustrado nas Figura 19:

Figura 19 – Cromatogramas das Reações (R1-850°C e R4-950°C, 3% de catalisador)

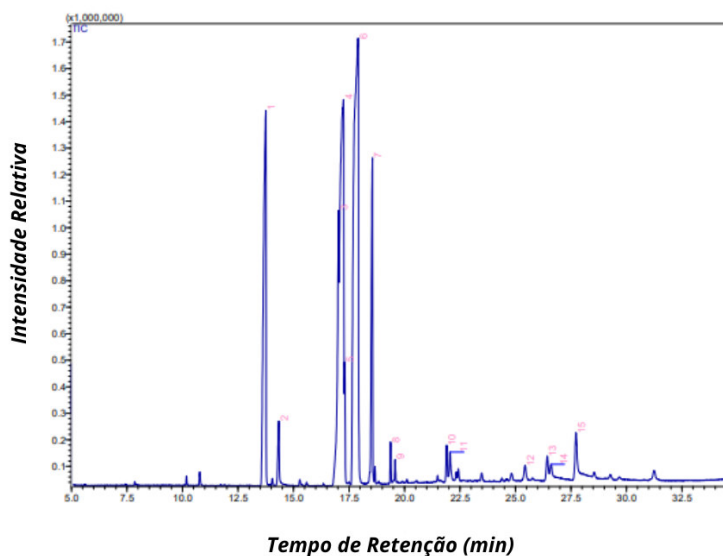


Fonte: a autora (2022).

De acordo com Macedo e Nogueira (2004), a transesterificação pela rota etílica é mais complexa quando comparada com a metílica e isso pode ser explicado, devido ao aumento da cadeia carbônica do álcool, que dificulta a formação dos ésteres por causa do impedimento espacial entre os dois (álcool e os triglicerídeos).

Na Figura 20, observamos o perfil cromatográfico do CG-MS para R3 - 950 °C a 3% de catalisador.

Figura 20 – Perfil Cromatográfico do Biodiesel Etílico de Soja para R3



Fonte: a autora (2022).

De acordo com o cromatograma de íons totais (Figura 20) e (Tabela 6), foi possível identificar na biblioteca (NIST08) do CG-MS, os ésteres linoleato, seguido do oleato e palmitato de soja, como majoritários. A presença desses ésteres já era esperada, uma vez que, os ácidos graxos correspondentes compõem o perfil químico do óleo de soja.

Tabela 6 – Componentes majoritários do BES obtidos no CG-MS (R3 950 °C, CAT 3%)

| Pico | RT | Área | Área (%) | COMPOSTOS – BIBLIOTECA DO EQUIPAMENTO - NIST08 |
|------|--------|----------|----------|--|
| 1 | 13.754 | 11207344 | 15,84 | Palmitato de Etila (C18:1) |
| 3 | 17.032 | 5798647 | 8,20 | Estearato de Etila (C18:0) |
| 4 | 17.251 | 17430838 | 24,64 | Oleato de Etila (C18:1) |
| 6 | 17.915 | 24343066 | 34,40 | Linoleato de Etila (C18:2) |
| 7 | 18.555 | 5354188 | 7,57 | Linolenato de Etila (C18:3) |

Fonte: a autora (2022).

Estes dados confirmaram que o catalisador calcinado a 950 °C foi mais efetivo na conversão dos ésteres, ressaltando os melhores resultados para as reações R3 e R4 com o catalisador a 3%. Tais dados confirmam o rendimento da reação descrito anteriormente, cujo valor para o teor de ésteres foi de 79,2%.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos objetivos da pesquisa, obtivemos o catalisador óxido de cálcio (CaO), extraído do pó de conchas de ostras, calcinado nas temperaturas de 850 °C e 950 °C e posterior aplicado nas reações de transesterificação; pelas caracterizações (FTIR, MEV e DRX) foi possível verificar que o tratamento térmico a 950 °C, as caracterizações estruturais e morfológicas mostram a presença significativa da fase cúbica atribuída ao CaO, embora o Ca(OH)₂ esteja presente em pequena proporção, o que pode ter favorecido a reação de saponificação, diminuindo a conversão em ésteres, obteve-se um bom resultado. Em relação ao tratamento térmico a 850 °C não foi satisfatório para completa transformação do CaCO₃ em CaO. Observou-se ainda, uma grande quantidade de Ca(OH)₂ na superfície do material. Um ponto importante quando se trabalha com o óxido de cálcio é sua alta sensibilidade às condições do ambiente (ar, umidade) mesmo quando exposto por um tempo curto.

Outro aspecto relevante foi com relação a quantidade de catalisador (3% e 5%), utilizado nas reações, onde foi possível observar que 3% mostrou-se mais efetivos, em ambos os tratamentos, quando comparado a 5%, que levou a uma diminuição drástica na atividade catalítica. Inferindo, assim que este parâmetro, não influencia na formação dos ésteres.

Além disso, é necessário pontuar o uso do álcool etílico nas reações de transesterificação, que geram dificuldade na separação por ter uma cadeia mais longa, os ésteres etílicos tendem a possuir uma grande afinidade com a glicerina, interferindo assim, na quantidade de rendimento do teor de ésteres.

O óxido de cálcio mostrou ótimo desempenho como catalisador heterogêneo nas alcoolize pela rota etílica com óleo de soja. O pó de ostra calcinado a 950 °C, utilizado nos ensaios catalíticos na porcentagem de 3%, favoreceu a formação dos ésteres etílicos de soja, apresentando um valor médio de 79,2 %.

REFERENCIAS

- ALMEIDA, T. **Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-manso por metanólise e etanolise empregando diversos catalisadores.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) – UNESP. 2016.
- ALONSO, D.; et al. **Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for they methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel.** Catalysis Today. Vol. 158. No 1-2. Pag. 144 – 120, 2010.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. **Official Methods and recommended practices of the american oil chemists' society.** 5th Ed. Chamoaign: AOCS, 2004.
- ANP Decreto nº 5.448 de 20.5.2005, acessado no portal http://www.biodieselbrasil.com.br/legislacao/Decreto_5.448_20mai2005.pdf, no dia 22/12/2021.
- BARROS, P.; et al. **Estudo da adição de lítio a nanocatalisadores de óxido de cálcio para a produção de biodiesel.** Revista Holos. Ano 33. Vol. 1.
- BASTOS, F. **Obtenção e fracionamentos de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir do óleo de coco ariri (*Syagrus cocoides* Martius).** Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Maranhão. 2020.
- BATISTA, et al. **Análises de parabenos em produtos cosméticos empregando a cromatografia em camada delgada e titulação potenciométrica.** Tecno-logia. Vol. 22. No. 2. Pag. 202 – 207. 2020.
- BRANDÃO, N. **Conchas de ostras: fonte de insumos e indicador de contaminantes.** TCC Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2019.
- BOEY, P.L; MANIAM, G.P.; HAMID, S.A. **Performance of calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production: A Review.** Chem. Eng. J. Lusanne, Switzer Land, V. 168, P. 15. 2011.
- BORO, J.; et al. Solid oxide derived from waste shells off *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production. **Elsevier.** Vol. 2011.
- CALVET, A. **Aproveitamento do co-produto do biodiesel (glicerol) para produção de acetais.** TCC (Química Bacharelado) – Universidade Federal do Maranhão. 2015.
- CARDOSO, T.; et al. **Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.** Braz. Ap. Sci. Rev. Vol. 4. No. 1. Pag. 240-276. 2020.
- CORDEIRO, et al. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel).** Revista Química Nova. Vol. 34. No. 3. Pag. 477-486. 2011.

CORREIA, L. M. et al. **Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production.** Chemical Engineering Journal. Vol. 269. Pag. 35–43. 2015.

COSTA, P. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel.** Brasília, DF. Embrapa Agoenergia. 2011.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. **Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica.** Revista Virtual Química. Vol.4 No. 6, Pág. 840-871, 2012.

FERREIRA, L.; et al. **Uma breve revisão sobre a catálise por átomos isolados: conceitos e aplicações.** Revista Química Nova. Vol. 45. No. 2. Pág. 194-206. 2021.

FOGAÇA, J. **Álcoois.** Mundo da Educação. Acessado em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/alcoois.htm> (13/05/22).

GAZZONI, D.L. & DALL'AGNOL, A. **A saga da soja – de 1050 a.C a 2050 d. C.** Embrapa, Brasília, 2018. 199 p.

IAL – INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos Físico-Químicos para análise de alimentos.** 4º Edição. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz. 2008.

LIMA, E.; et al. **Comparação de catalisadores (VD e MoO₃) na transesterificação do óleo de soja na produção de biodiesel.** The Journal of Engineering and Exact Sciences. Vol. 05. No. 02. 2019.

MACEDO, I.; NOGUEIRA, L. **Assessment of ethanol production expansion in Brazil.** Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Brasília, DF, Brazil (in Portuguese, with abstract in English). 2004.

MACIEL, A.; et al. **Biocombustíveis de Babaçu: Ensaio técnico sobre oportunidades de produção de biocombustíveis a partir do coco de Babaçu.** Edufma. 2016.

MEHER, L.C.; DHARMAGADDA, V. S. S.; NAIK, S.N. **Optimization of alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata oil for production of biodiesel.** Bioresource Technology, v. 97, p. 1392-1397, 2006.

MENDONÇA, C.; et al. **Transesterificação do óleo de babaçu utilizando pó de conchas de [\[1\]](#) ostra de mangue (crassostrea sp) como catalisador.** Congresso Brasileiro de Química, 57. Gramado. 2017.

MENEGHETI, S.; et al. **A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel.** Revista Virtual da Química. Vol. 5. No. 1. 2013.

NETO, J.; et al. **Óleo e azeite de coco babaçu (Orbignya speciosa Mart.) como matérias-primas para produção de biodiesel.** Revista Íon. Vol. 34. No. 2. Colômbia, 2021.

- NUNES, A. **Interesterificação de óleo de soja para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos catalisada por óxido de cálcio.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul. 2018.
- OLIVEIRA, A.; et al. **Babaçu (*Orbignya sp*): Caracterização física de frutos e utilização de solventes orgânicos para extração de óleo.** Anais do III Simpósio de Bioquímica e Biotecnologia. Vol. 2. No. 3. Pág. 126-129, 2013.
- OLIVEIRA, N. **Caracterização da farinha do mesocarpo e do óleo das amendoas de Babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart) obtidos via extração com fluido supercrítico e líquido pressurizado; estudos pré-clínicos e toxicológicos.** Tese - (Doutorado em Ciências) Universidade de São Paulo. 2018.
- RAMOS, A.; et al. **Tecnologias de Produção de Biodiesel.** Revista Virtual da Química. Vol. 3. No. 5. Pag. 385 – 405. 2017.
- RHODEN, A.; et al. **Análise das Tendências de Oferta e Demanda para o Grão, Farelo e Óleo de Soja no Brasil e nos Principais Mercados Globais.** Desenvolvimento em Questão. No.51. Ano. 18. 2019.
- RUSSO, F. **Produção e caracterização do biodiesel produzido a partir do óleo de babaçu.** TCC – (Farmácia). Universidade Federal do Amazonas. 2019.
- SANTOS, M. et al. **Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al₂O₃).** Revista Holos. Ano 33. Vol. 01. 2017.
- SARAIVA, A. et al. **Cadeia Produtiva do Babaçu em Cidelândia-Ma: Uma Análise a partir da abordagem de cadeia global de valor.** Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional. Vol. 15. No. 2. Pag. 13-23. 2018.
- SILVA, D.; et al. **Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina.** Revista Química Nova. Vol. 33. No. 05. 2010.
- SINFRÔNIO, F.; et al. **Biocombustíveis de Babaçu: Ensaio técnico sobre oportunidades de produção de biocombustíveis a partir do coco de Babaçu.** Edufma. Cap. 7. Pag. 165 - 176. 2016.
- SOARES, T. **Estudo da adição de lítio a nanocatalisadores de óxido de cálcio para a produção de biodiesel.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Espírito Santo. 2018.
- SOUSA, F.; et al. **Avaliação da Oxidação e de Parâmetros de Qualidade do Óleo de Babaçu por Espectroscopia no Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (FTIR) e Calibração Multivariada.** Revista Virtual de Química. Vol. 11. No. 3. Pág. 849-865. 2019.
- VERZIU, M.; et al. **Transesterification of vegetable oils over CaO catalyts.** Catalysis Today. Vol. 167. No. 1. Pag. 64-70. 2011.

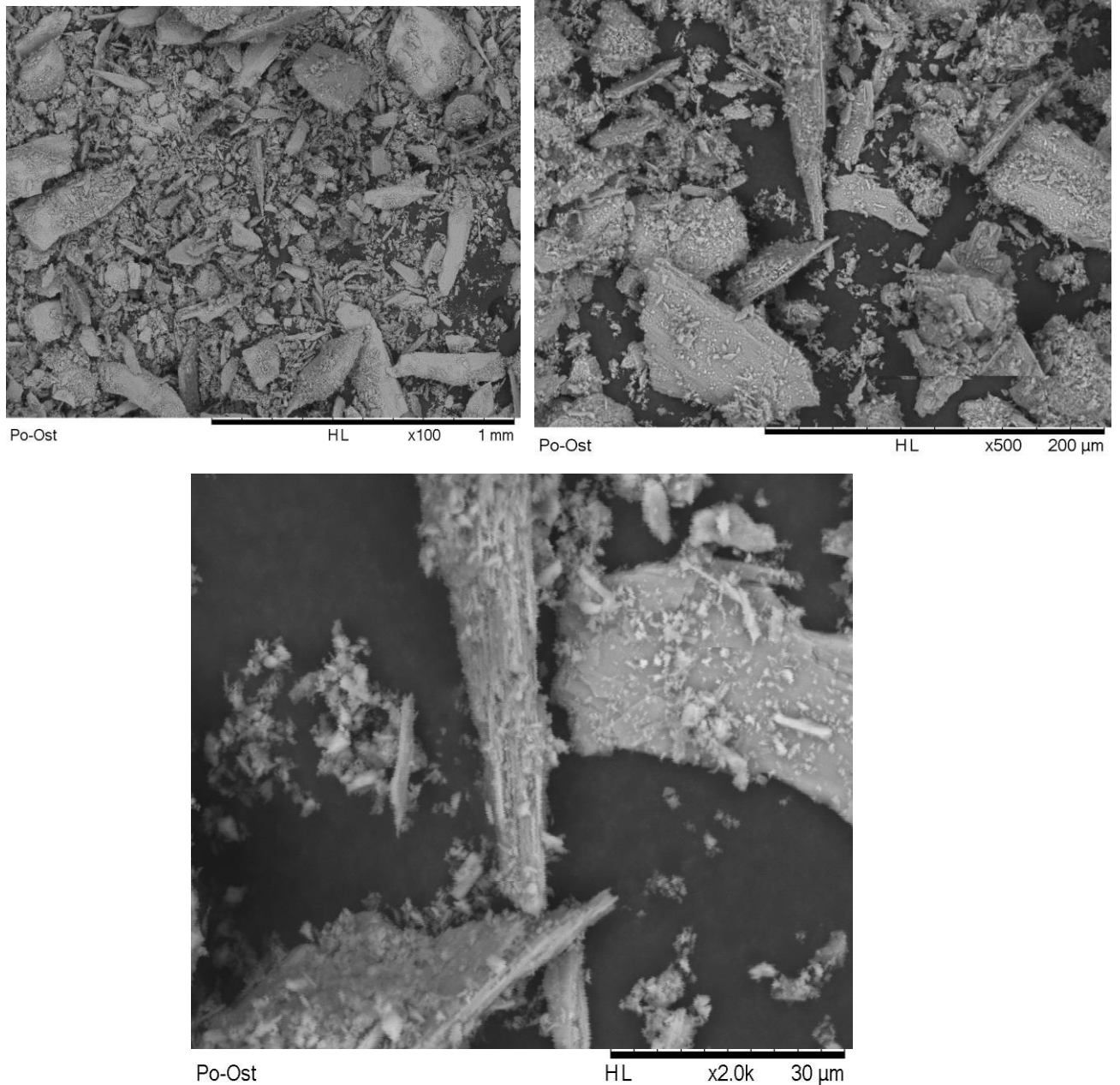
YANG, J.; et al. **Steam reforming of biomass tar over calcined egg shell supported catalysts for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy. Vol. 41. No. 16. Pag. 6699-6705. 2016.

YIN, X.; et al. **Biodiesel production from soybean oil deodorizer distillate using calcined duck eggshell as catalyst.** Energy Conversion and Management. Vol. 112. Pag. 199-207. 2016.

ANEXO I

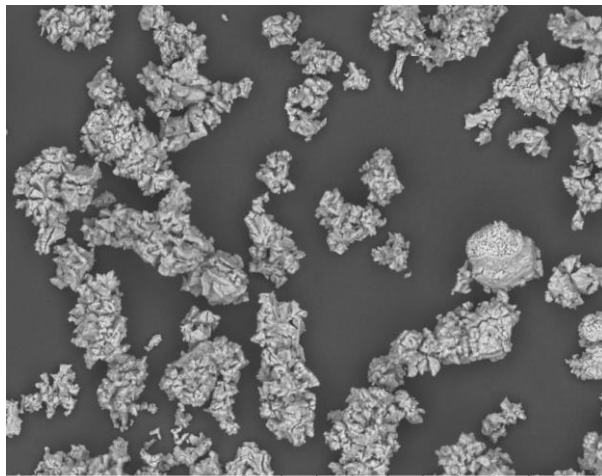
As Figuras 1 – 3 ilustram os demais resultados da **Micrografia Eletrônica de Varredura**.

Figura 1 – MEV Pó – Ost (*in natura*)



Fonte: a autora (2022)

Figura 2 – MEV Pó -Ost 850°C

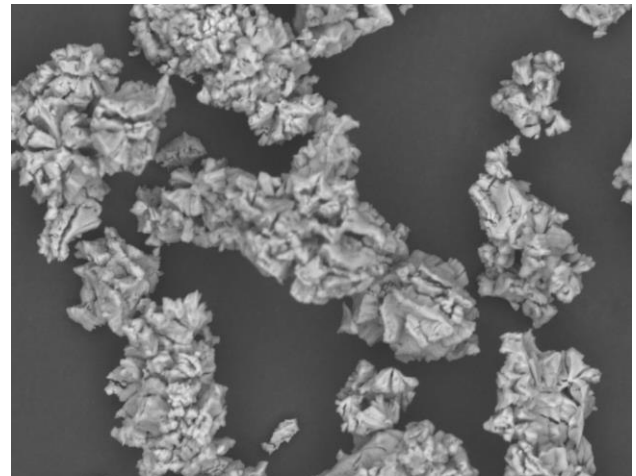


Po-Ost 850

HL

x500

200 µm

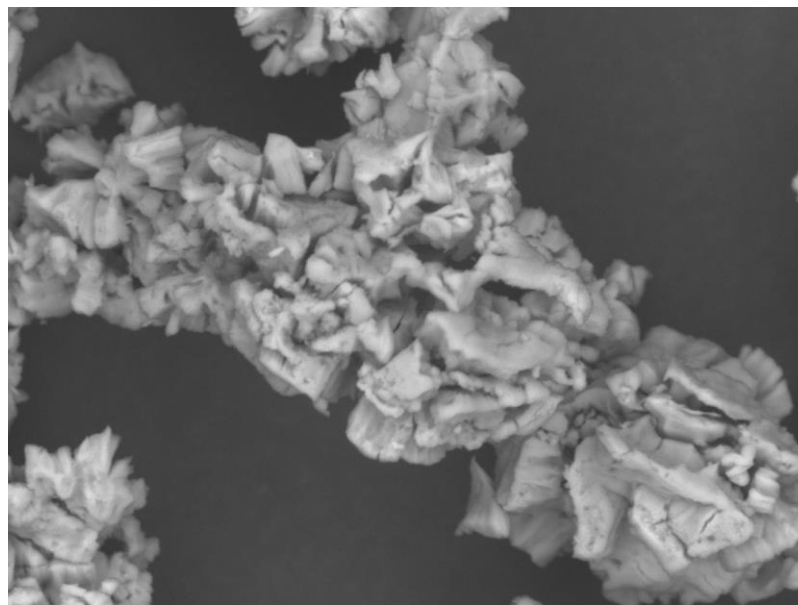


Po-Ost 850

HL

x1.0k

100 µm



Po-Ost 850

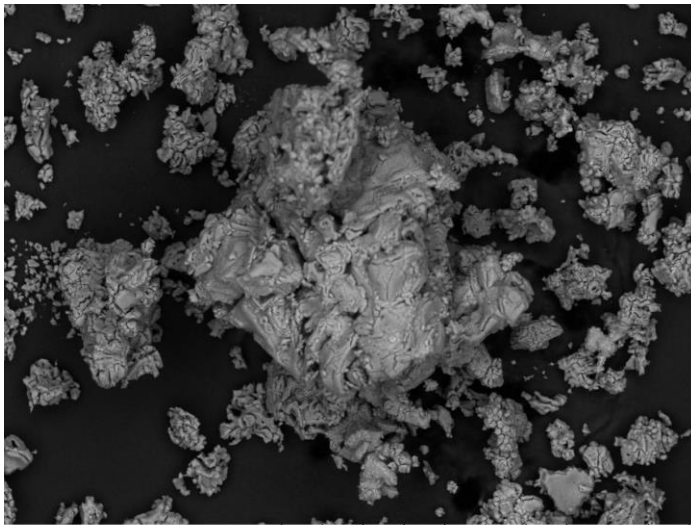
HL

x2.0k

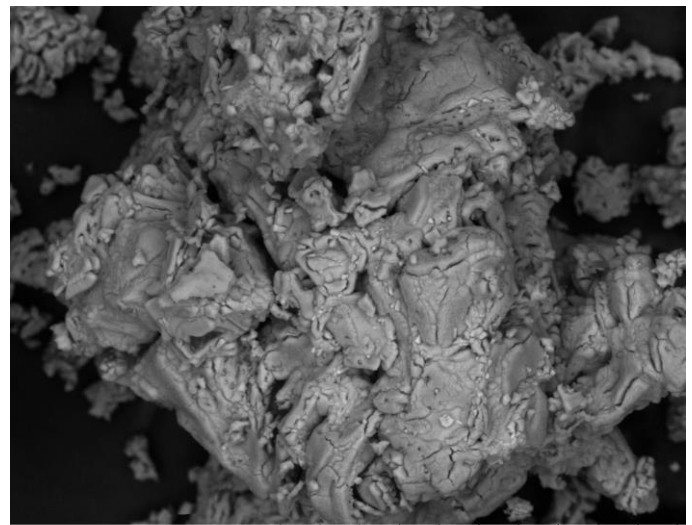
30 µm

Fonte: a autora (2022)

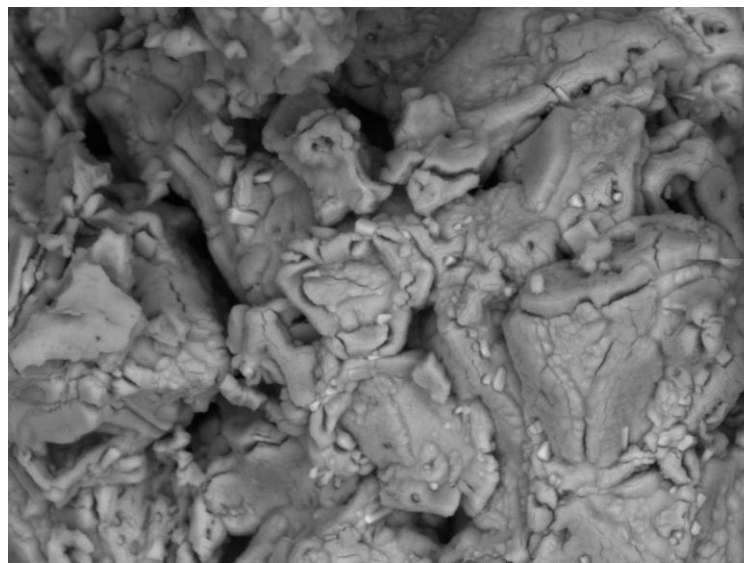
Figura 3 – MEV Pó -Ost 950°C



Po-Ost 950 HL x500 200 μm



Po-Ost 950 HL x1.0k 100 μm



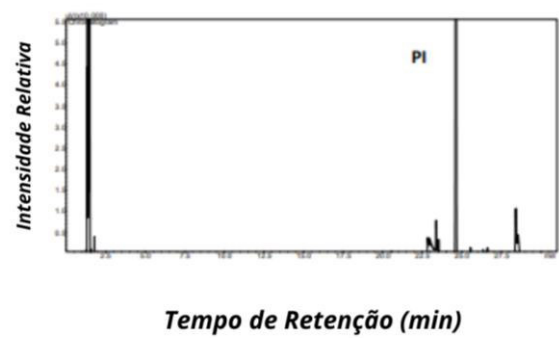
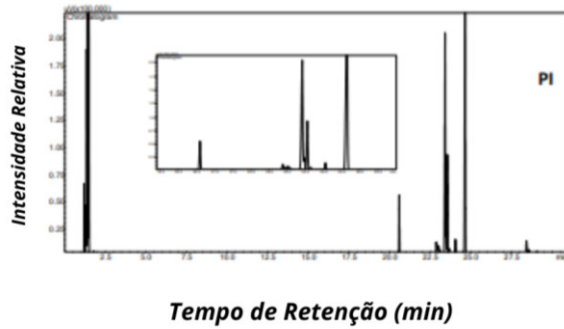
Po-Ost 950 HL x2.0k 30 μm

Fonte: a autora (2022)

ANEXO II

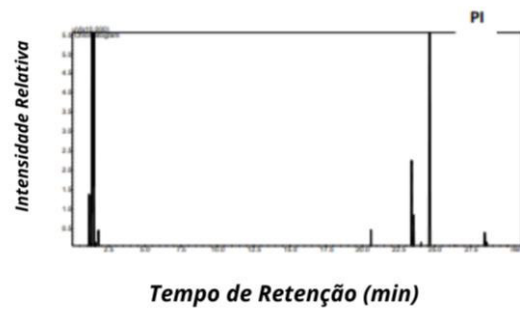
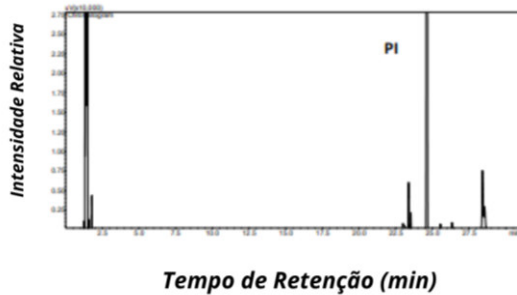
As Figuras 4 – 7 ilustram demais resultados da Análise do Perfil Cromatográfico do Biodiesel (CG-FID).

Figura 4 – Cromatograma da R2-850°C (6H, 3% CAT) **Figura 5** – Cromatograma da R5-850°C (6H, 5% CAT)



Fonte: a autora (2022)

Figura 6 – Cromatograma da R6-950°C (6H, 5% CAT) **Figura 7** – Cromatograma da R8-950°C (6H, 5% CAT)



Fonte: a autora (2022)

Fonte: a autora (2022)