

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ana Luiza Barrachini Nunes

**INTERESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE
ÉSTERES METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR
ÓXIDO DE CÁLCIO**

Santa Maria, RS
2018

Ana Luiza Barrachini Nunes

**INTERESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE ÉSTERES
METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR ÓXIDO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

Orientadora: Prof^ª. Dra. Fernanda de Castilhos

Santa Maria, RS
2018

Nunes, Ana Luiza Barrachini

Interesterificação de óleo de soja para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos catalisada por óxido de cálcio / Ana Luiza Barrachini Nunes.- 2018.

60 f.; 30 cm

Orientadora: Fernanda de Castilhos

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2018

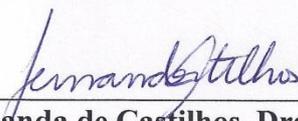
1. Éster metílico 2. Triacetina 3. Catálise heterogênea
4. Cinética 5. Acetato de metila I. Castilhos, Fernanda de II. Título.

Ana Luiza Barrachini Nunes

**INTERESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE ÉSTERES
METÁLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR ÓXIDO DE CÁLCIO**

Dissertação apresentada ao Curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química.**

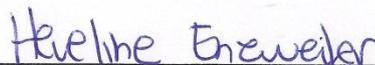
Aprovado em 02 de agosto de 2018:



Fernanda de Castilhos, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)



Flávio Dias Mayer, Dr. (UFSM)



Heveline Enzweiler, Dra. (UFSM)

Santa Maria, RS
2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por terem me ensinado o início da caminhada que hoje sigo sozinha e por sempre terem depositado confiança em mim.

À minha família, a qual não mede esforços para me ajudar, por estarem comigo nos bons e maus momentos.

Ao meu namorado, Diego, por estar sempre ao meu lado, e à sua família que tão bem me acolhe.

À Prof.^a Fernanda, pela oportunidade, orientação e ensinamentos e por ter soluções simples aos meus problemas.

Aos colegas de laboratório, principalmente Claudia, Dian, Felipe, Jéssica, Leoni e Luiz pelo tanto de conhecimento que cada compartilhou, por se disporem a me ajudar e por transformarem ideias mirabolantes em momentos de descontração.

À Mariana e à Margiani pela ajuda com as análises.

Aos amigos, em especial à Ananda, Julia e Flavia pelo apoio e incentivo em minhas decisões. E à Letícia por me proporcionar autoconhecimento.

À UFSM na representatividade do PPGEQ pela oportunidade.

À CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste mestrado.

Muito obrigada.

RESUMO

INTERESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA PARA PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS DE ÁCIDOS GRAXOS CATALISADA POR ÓXIDO DE CÁLCIO

AUTORA: Ana Luiza Barrachini Nunes

ORIENTADORA: Fernanda de Castilhos

A instabilidade no preço dos combustíveis fósseis e a busca por energias renováveis têm estimulado os programas governamentais a aumentar a porcentagem de biodiesel no diesel. Este biocombustível é geralmente produzido pela reação de transesterificação, no entanto as diversas etapas de purificação para obtenção de um biodiesel limpo, a saturação do mercado da glicerina e os efluentes gerados demandam que sejam estudadas novas rotas para produção de biodiesel. Este estudo avaliou a interesterificação heterogênea do óleo de soja com acetato de metila, catalisada por óxido de cálcio. O catalisador proveniente do carbonato de cálcio foi testado na reação após calcinação em diferentes temperaturas, e a técnica de hidratação-desidratação foi utilizada para produzir catalisador nanocristalino. As amostras de CaO foram caracterizadas por difração de raio-X (DRX), análise termogravimétrica, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e fisissorção de N₂ a 77 K. Reação de interesterificação a 275 °C, proporção molar 1:40 óleo:acetato de metila e teor de catalisador de 6 % em massa por 120 minutos foi usada com o teste de Tukey para determinar a melhor temperatura de calcinação, igual a 800 °C. O catalisador selecionado foi usado em experimentos cinéticos para avaliar o efeito da temperatura, concentração de catalisador e razão molar óleo:acetato de metila. A condição ótima foi 325 °C, teor de catalisador de 10% em massa, e razão molar óleo:acetato de metila de 1:40, com um teor de 62,3% em massa de ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG). O reuso do catalisador foi testado e os resultados mostraram uma atividade catalítica decrescente. Testes de lixiviação e análises FTIR do catalisador indicaram perda de massa e presença de adsorventes nos sítios básicos, contribuindo para a desativação do CaO.

Palavras-chave: Éster metílico. Triacetina. Catálise heterogênea. Cinética. Acetato de metila.

ABSTRACT

INTERESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL TO FATTY ACID METHYL ESTERS PRODUCTION CATALYSED BY CALCIUM OXIDE

AUTHOR: Ana Luiza Barrachini Nunes

ADVISOR: Fernanda de Castilhos

Price instability of fossil fuels and search for renewable energies have stimulated government programs to increase the percentage of biodiesel in diesel. This biofuel is generally produced by the transesterification reaction, however the various stages of purification to obtain a clean biodiesel, glycerin market saturation and the effluents generated demand the study of new routes for this biofuel production. This study evaluated heterogeneous interesterification from soybean oil and methyl acetate, catalyzed by calcium oxide. Catalyst obtained from calcium carbonate was tested in the reaction after different calcination temperatures, and the hydration-dehydration technique was used to produce nanocrystalline catalyst. CaO samples were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and N₂-physisorption at 77K. Interesterification reaction at 275 °C, 1:40 molar ratio oil: methyl acetate and 6 wt% catalyst content for 120 minutes was used with Tukey's test to determine the best calcination temperature, equal to 800 °C. Selected catalyst was used in kinetic experiments to evaluate the effect of temperature, catalyst concentration and oil: methyl acetate molar ratio. The optimum condition was 325 °C, catalyst content of 10 wt%, and 1:40 oil: methyl acetate molar ratio, with a 62.3 wt% fatty acid methyl esters content. Reuse catalyst was tested and the results showed a decreasing catalytic activity. Leaching test and FTIR analysis of the catalyst pointed out to mass loss and adsorbents at the basic sites would be contributing to CaO deactivation.

Keywords: Methyl ester. Triacetin. Heterogeneous catalysis. Kinetics. Methyl acetate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Crescimento da produção de biodiesel no Brasil.....	15
Figura 2 - Perfil das matérias-primas utilizadas para a produção brasileira de biodiesel em maio de 2018.	16
Figura 3 - Reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol.	17
Figura 4 - Etapas reversíveis da reação de transesterificação a partir de um triglicerídeo.....	18
Figura 5 - Mecanismo de transesterificação catalisada a) por ácido; b) por base.	19
Figura 6 - Reação de interesterificação.	21
Figura 7 - Transesterificação catalisada por CaO.....	30
Figura 8 - Reator PARR utilizado nas reações.	34
Figura 9 - Diagrama do procedimento para obtenção de amostras.	35
Figura 10 - Diagrama do procedimento experimental.....	35
Figura 11 - Modelo de cromatograma da reação incompleta de interesterificação.....	36
Figura 12 - Difratomogramas de raios X de CaO após tratamento do precursor em diferentes temperaturas.....	39
Figura 13 - Perfil de ATG do carbonato de cálcio.	40
Figura 14 - Imagens típicas de MEV de CaO a diferentes temperaturas de calcinação (a) temperatura de calcinação 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C, (e) 1000 °C.....	41
Figura 15 - Espectro de FTIR para CaO _{nano} e Ca(OH) ₂	43
Figura 16 - Imagens de MEV para avaliação do método de hidratação-desidratação. (a) CaO calcinado a 800°C, (b) CaO _{nano}	44
Figura 17 - Perfis dos teores dos componentes (lado esquerdo: EMAG, DAMG, MADG e TG; lado direito: TA) em diferentes condições experimentais: a) 250 °C, razão molar 1:40 óleo:AME e concentração mássica de catalisador de 10%; b) 325 °C, 1:40 e 10%; c) 250 °C, 1:40 e 6%; d) 250 °C, 1:10 e 6%.	47
Figura 18 - Reuso do catalisador.	49
Figura 19 - Meio reacional da interesterificação.	50
Figura 20 - Espectros de FTIR do EMAG e do catalisador após cada ciclo.	51

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Uso de CaO nas reações de transesterificação.	27
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do óleo de soja refinado.....	38
Tabela 2 - Propriedades texturais do catalisador CaO.....	42
Tabela 3 - Concentração de EMAG, triacetina e total para reações de interesterificação catalisadas com CaO calcinado a diferentes temperaturas e CaO _{nano}	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL	Ácido graxo livre
AMe	Acetato de metila
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	American Oil Chemists' Society
ATG	Análise termogravimétrica
Bx	x% de biodiesel adicionado ao óleo diesel
BET	Brunauer, Emmett e Teller
DAMG	Diacetilmonoglicerídeo
DG	Diglicerídeo
DRX	Difração de raio-X
EMAG	Éster metílico de ácido graxo
FID	Detector de ionização em chama
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MADG	Monoacetildiglicerídeos
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MG	Monoglicerídeo
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PROBODIESEL	Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel
PRO-ÓLEO	Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
TA	Triacetina
TG	Triglicerídeos

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivos específicos	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	HISTÓRICO	13
2.1.1	Biodiesel no Brasil	14
2.2	MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	15
2.3	TRANSESTERIFICAÇÃO.....	17
2.3.1	Desvantagens da transesterificação	19
2.4	INTERESTERIFICAÇÃO.....	20
2.5	CATALISADORES HETEROGÊNEOS	23
2.5.1	Óxido de cálcio	25
2.5.2	Mecanismo de transesterificação com CaO	29
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.1	MATERIAIS	31
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....	31
3.3	PREPARO DO CATALISADOR.....	32
3.3.1	Preparo do catalisador nanocristalino	32
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	32
3.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
3.6	QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DA INTERESTERIFICAÇÃO	36
3.7	AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CATALISADOR.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO.....	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR	38
4.2.1	Caracterização do catalisador Nano	42
4.3	EFEITO DAS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO NOS TEORES DE EMAG E TRIACETINA	44
4.4	EXPERIMENTOS CINÉTICOS	46
4.5	REUSO DO CATALISADOR.....	49
5	CONCLUSÃO	53
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

1 INTRODUÇÃO

Após a crise do petróleo na década de 1970, houve uma crescente busca por fontes alternativas de energia. Como alternativa surgiram os biocombustíveis, que são combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis. A crescente taxa de consumo de combustíveis fósseis, com os custos crescentes, e sua disponibilidade limitada em longo prazo, e as questões ambientais, devido ao uso extensivo de combustíveis fósseis, acentuam a necessidade de desenvolver recursos de energia renovável.

As tecnologias adotadas para o uso de óleos vegetais como combustível são craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação. Embora essas técnicas sejam aceitas, existem deficiências significativas em seu uso. Na mistura com diesel pode ocorrer formação de goma, polimerização durante a estocagem, má partida a frio e formação de coque, isto devido à viscosidade elevada dos óleos e à quantidade de ácidos graxos livres. Já as microemulsões, que são dispersões produzidas com óleos vegetais, éster e surfactantes apresentam menor capacidade calorífica. A pirólise, definida como a quebra de um composto orgânico em moléculas de tamanho menor através do aquecimento, com ou sem ajuda de um catalisador, e na ausência de oxigênio, requer equipamentos de alto custo e nem sempre leva a formação de diesel (SCHERER SIMÕES, 2016).

A transesterificação é reação entre triglicerídeos e álcool, para produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol, geralmente na presença de catalisadores homogêneos básicos. Ao final da reação, há a formação de duas fases, e o biodiesel é recuperado por lavagens repetidas com água para remoção de glicerol, sabão e excesso de álcool. No Brasil, a aplicação industrial da transesterificação geralmente envolve a reação de óleo de soja com metanol e metóxido de sódio como catalisador homogêneo.

O biodiesel consiste numa mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, que possui características similares ao diesel, mas é renovável, biodegradável, não tóxico, livre de enxofre e aromáticos, além de ser compatível com motores do ciclo-diesel, podendo ser utilizado sem grandes modificações (GOEMBIRA; SAKA, 2013). O governo tem aumentado gradativamente a proporção de biodiesel no diesel, sendo que hoje se encontra nos atuais 10% antecipando a previsão da meta que era para 2019, demonstrando que o biodiesel já é uma realidade e tende a ser cada vez mais incorporado na matriz energética brasileira.

Contudo, o excesso de produção de glicerol, desvalorizado devido à excessiva oferta, aliado aos altos custos das etapas de separação e purificação e a grande geração de efluentes

deste processo, tem incentivado pesquisas por novas rotas de produção de biodiesel. A substituição do álcool por alquil acetatos, em uma reação chamada interesterificação surge como uma alternativa à produção de biodiesel. A partir desta reação são produzidos ésteres alquílicos de ácidos graxos e triacetina, subproduto de maior valor agregado, considerada um aditivo ao biodiesel, não requisitando etapas de separação ou purificação, nem gerando grande volume de efluentes.

Os catalisadores heterogêneos têm a vantagem de poderem ser facilmente separados dos produtos por filtração e podem ser reutilizados. Em processos catalisados de forma heterogênea, o produto final é não corrosivo e menos perigoso para o meio ambiente.

Neste contexto, este trabalho propõe a avaliação de óxido de cálcio como catalisador heterogêneo básico na reação de interesterificação de óleo de soja com acetato de metila. Tal catalisador já é amplamente relatado na literatura na reação de transesterificação; e a reação de interesterificação tem sido comumente investigada sob condições supercríticas ou com emprego de enzimas. Esta é a primeira investigação sobre o uso do óxido de cálcio na reação de interesterificação.

1.1 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a atividade catalítica do óxido de cálcio, como catalisador heterogêneo, na reação de interesterificação do óleo de soja com acetato de metila para produção de ésteres metílicos de ácidos graxos, utilizando um reator batelada.

1.1.1 Objetivos específicos

- Caracterizar as propriedades texturais e estruturais do catalisador utilizando difração de raio-X (DRX), fisissorção de N_2 a 77K, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de infravermelho (FTIR);
- Investigar a influência da temperatura de calcinação na atividade catalítica;
- Avaliar a influência do tamanho de partícula na atividade catalítica;
- Avaliar a influência das variáveis temperatura, teor de catalisador e razão molar de óleo para acetato de metila na reação através de um estudo cinético;
- Determinar a melhor condição reacional e avaliar o potencial de reutilização do catalisador, assim como avaliar a lixiviação de cálcio para a fase líquida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HISTÓRICO

Na década de 1890 foi desenvolvido o motor a diesel, uma versão do motor de combustão interna baseado na autoignição de um combustível sob condições de calor e pressão elevadas (assim também chamado de motor de ignição por compressão). Seu inventor, Rudolf Diesel, testou numerosos combustíveis na época, como descreve em seu livro “Die Entstehung des Dieselmotors”. Ele foi pioneiro no uso de óleo vegetal como combustível, fazendo uso de óleo de amendoim no ano de 1900 na Exposição Mundial em Paris, a pedido do governo francês, que na época era interessado em desenvolver combustíveis de origem local para suas colônias africanas por uma questão de independência energética. O motor operou sem qualquer modificação apesar de ter sido construído para funcionar com combustível oriundo do petróleo. Mas na época o diesel passou a ser o principal combustível devido ao baixo custo e grande disponibilidade do petróleo (KNOTHE; RAZON, 2017).

De 1920 até aproximadamente o final da Segunda Guerra Mundial, existem numerosos relatos na literatura sobre o uso de óleos vegetais em motores a diesel, este tema ganhou importância devido as crises do petróleo bem como a crescente preocupação com as questões ambientais. Os pesquisadores perceberam que o uso de óleos vegetais puros, devido à alta viscosidade, poderia levar a problemas operacionais, como depósitos em motores. Em 1937 foi emitida uma patente belga que apresentou provavelmente o trabalho mais significativo da época. Chavanne na patente 422.877 descreveu os ésteres etílicos de óleo de palma, obtidos por transesterificação do óleo com etanol e o teste deste combustível em um ônibus urbano (CHAVANNE, 1937). Anos mais tarde pesquisadores da África do Sul descrevem o uso de ésteres metílicos de óleo de girassol em um motor a diesel eliminando a questão da viscosidade e problemas operacionais subsequentes (BRUWER et al., 1981). Existem outras três soluções para redução da alta viscosidade além do processo de transesterificação, a microemulsificação, diluição com petrodiesel e pirólise. Mas a transesterificação é a abordagem que recebeu a maior consideração e os ésteres alquílicos de óleos vegetais receberam a denominação de biodiesel. Os ésteres metílicos são amplamente produzidos porque o metanol é o álcool mais comum e barato disponível para este propósito (KNOTHE; RAZON, 2017).

2.1.1 Biodiesel no Brasil

Durante os períodos de crise surgiram alguns programas de incentivo ao uso de biocombustíveis, como o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (PRO-ÓLEO), elaborado pela Comissão Nacional de Energia, em outubro de 1970, que propôs o uso do processo de transesterificação e visava uma mistura de 30% de óleos vegetais ao diesel. Mas tal programa foi abandonado em 1986 devido à queda do preço do petróleo no mercado internacional (PINHO; SUAREZ, 2017).

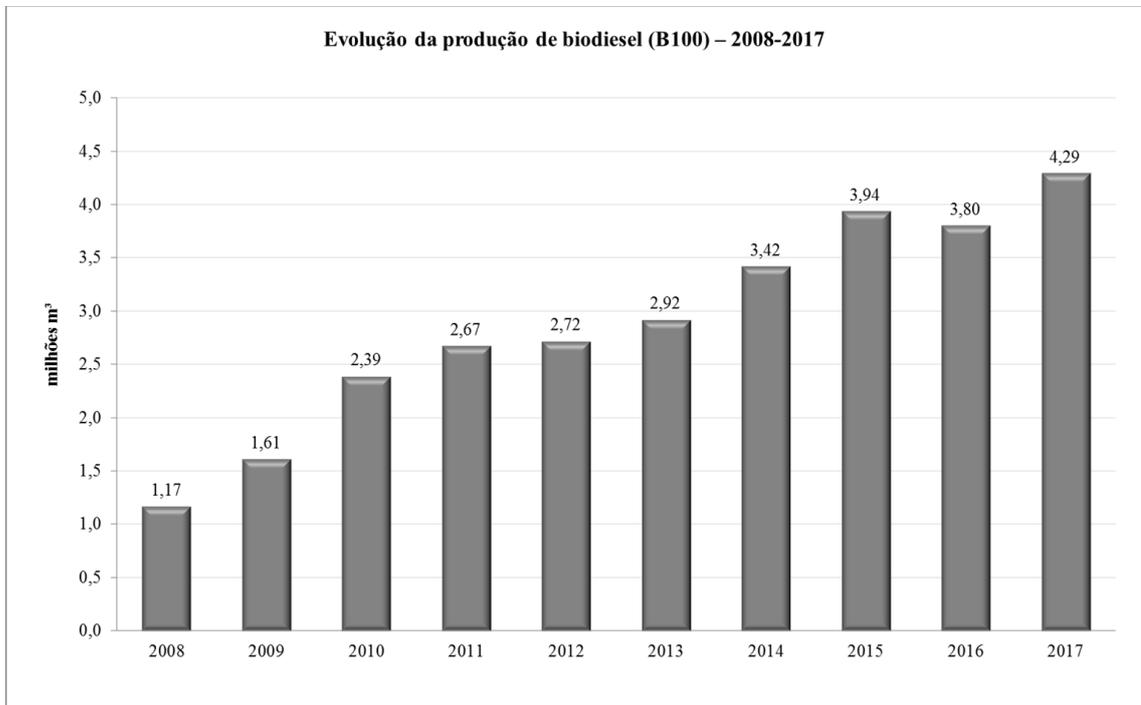
Com a crescente preocupação com os efeitos climáticos da queima de combustíveis fósseis e com a crise mundial instalada no oriente médio, agravada em 2001, o biodiesel entrou novamente em pauta e o governo federal lançou o Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico de Biodiesel (Probiodiesel) em 2002 que logo depois passou a se chamar Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), sendo o biocombustível finalmente inserido na matriz energética brasileira pela Lei Federal Nº 11.097 de 2005.

A criação do PNPB visava promover a inclusão social (fortalecendo a agricultura familiar), a sustentabilidade ambiental e a viabilidade econômica do setor (buscando redução da importação de diesel). O programa também queria garantir que a produção de biodiesel fosse economicamente viável e focada na diversificação da matriz energética brasileira, além de regular o mercado de biocombustíveis e estabelecer o percentual mínimo obrigatório de mistura de biodiesel ao diesel de petróleo, e incentivar a diversificação das matérias-primas para a produção de biodiesel em todas as regiões do país (OLIVEIRA; COELHO, 2016).

Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 2% de biodiesel (B2) e, em novembro de 2014, esse percentual foi acrescido para 7% (B7), conforme Lei nº 13.033/2014. Atualmente a mistura obrigatória é de 10% de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (B10), antecipando o prazo definido pela lei nº 13.263/2016 (ANP, 2017).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) a produção de biodiesel em 2017 foi de 4,29 milhões de m³, produção que vem aumentando ao passar dos anos principalmente devido ao aumento da porcentagem adicionada ao diesel, como pode ser visto na Figura 1.

Figura 1- Crescimento da produção de biodiesel no Brasil.



Fonte: Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018

Do início de 2008, quando o governo brasileiro tornou obrigatório o acréscimo do B100 ao diesel até a chegada ao B5 entre janeiro de 2010 a junho de 2014, o crescimento da produção e do consumo fez o Brasil ser o quarto maior produtor de biodiesel do mundo até então. Com os últimos aumentos instituídos, o país agora é o segundo maior produtor de biodiesel do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos (OLIVEIRA; COELHO, 2016).

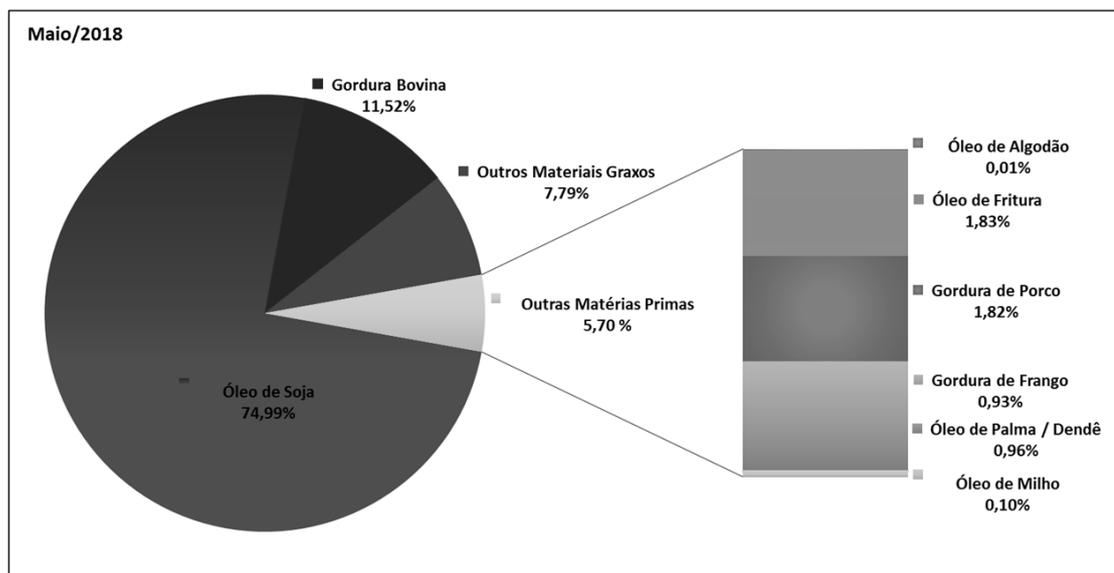
2.2 MATÉRIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Os principais triglicerídeos para a produção de ésteres alquílicos de ácidos graxos são provenientes dos óleos vegetais, como soja, algodão, dendê e canola que são consideradas matérias primas de primeira geração, e gorduras de origem animal, como o sebo bovino e gordura suína, além de óleos de fritura, considerados de segunda geração. Também têm se mostrado promissoras as matérias primas de terceira geração, como microalgas (DEMIRBAS, 2009). Estes triglicerídeos são constituídos por três ácidos graxos de cadeia longa ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol. Esses ácidos graxos variam na extensão da

cadeia carbônica, no número, orientação e posição das ligações duplas (EMBRAPA ALGODÃO, 2008).

A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel é condicionada por fatores de ordem geográfica, assim como pelo preço e a respectiva disponibilidade. As principais matérias-primas utilizadas no Brasil, no mês de maio de 2018, podem ser vistas na Figura 2. Como constatado, o óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada no Brasil, pois grande parte da agricultura brasileira é voltada a produção dessa oleaginosa (USEDA, 2015).

Figura 2 - Perfil das matérias-primas utilizadas para a produção brasileira de biodiesel em maio de 2018.



Fonte: Boletim (ANP, 2017)

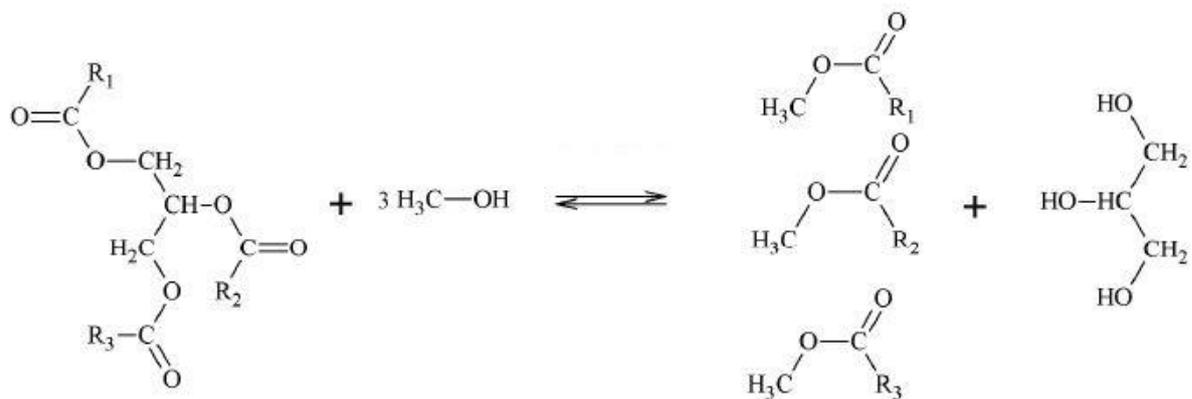
A soja (*Glycine max*) é uma cultura perene, cultivada como monocultura em grandes operações de agronegócio em parte das regiões centro-oeste, nordeste e sul do Brasil. As plantações de soja tem crescido com o passar dos anos, principalmente devido ao aumento do número de bovinos, uma vez que o farelo de soja é o principal ingrediente na alimentação do gado. A maioria dos cultivares de soja apresenta 30 a 45 % de proteínas, de 15 a 25 % de lipídios, de 20 a 35 % de carboidratos e cerca de 5% de cinzas. O óleo de soja torna-se a parte menos valiosa economicamente. A soja apresenta baixo teor de óleo, se comparada a outras oleaginosas como babaçu (60 % óleo) e mamona (entre 39,6 e 59,5 %) (BERGMANN et al., 2013). Apesar deste baixo índice de óleo, a soja é amplamente utilizada para a produção de biodiesel, pois apresenta cadeia produtiva bem estruturada, conta com tecnologias de

produção bem definidas e modernas, possui ampla rede de pesquisa, oferece rápido retorno do investimento (ciclo de 4 a 5 meses), é um produto com garantia de comercialização a preços sempre compensadores e pode ser armazenada por longos períodos (BIODIESELBR, 2007).

2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO

O biodiesel é comumente produzido pela transesterificação (ou alcoólise) de triglicerídeos com metanol na presença de um catalisador adequado para formar ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) e glicerol. A reação global é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Reação de transesterificação de triglicerídeos com metanol.



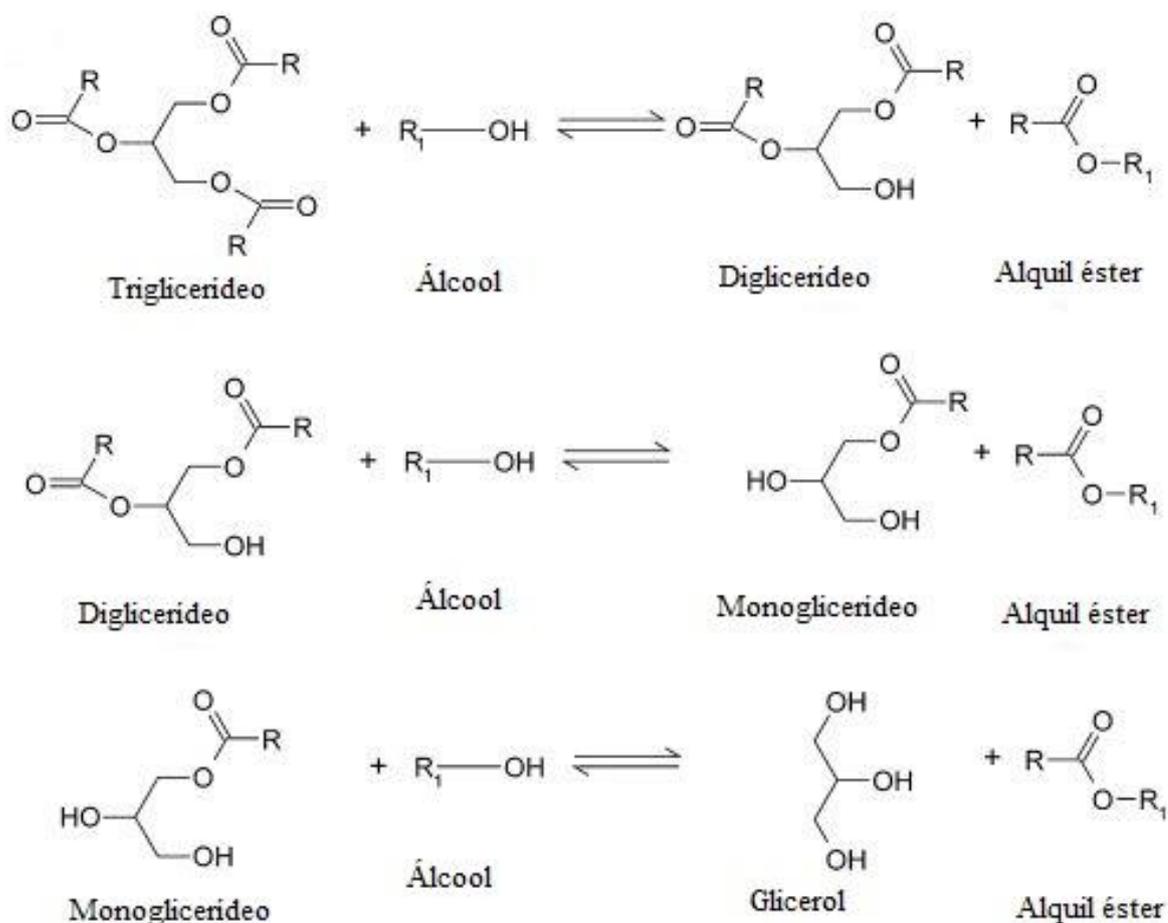
Fonte: Adaptado de (KESIC et al., 2016)

A reação ocorre em três etapas reversíveis, como pode ser visto na Figura 4, primeiramente triglicerídeos (TG) são convertidos em diglicerídeos (DG) e depois em monoglicerídeos (MG) que na etapa seguinte são convertidos a glicerol; em cada etapa há a formação de uma molécula de éster, sendo ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) quando metanol for utilizado, ou ésteres etílicos quando etanol for o álcool empregado (MEHER; VIDYA SAGAR; NAIK, 2006).

Geralmente são empregados catalisadores homogêneos para acelerar a reação, tanto básicos quanto ácidos. Na catálise ácida o grupo carbonila dos triglicerídeos é protonado pelo ataque do íon hidrônio, gerando um carbocátion, enquanto o álcool ataca o carbono protonado para criar um intermediário tetraédrico instável. Já na básica o íon alcóxido, gerado a partir do álcool, faz um ataque nucleofílico à carbonila dos triglicerídeos, formando o intermediário tetraédrico. Este processo é mostrado na Figura 5. No geral a quebra do triglicerídeo requer

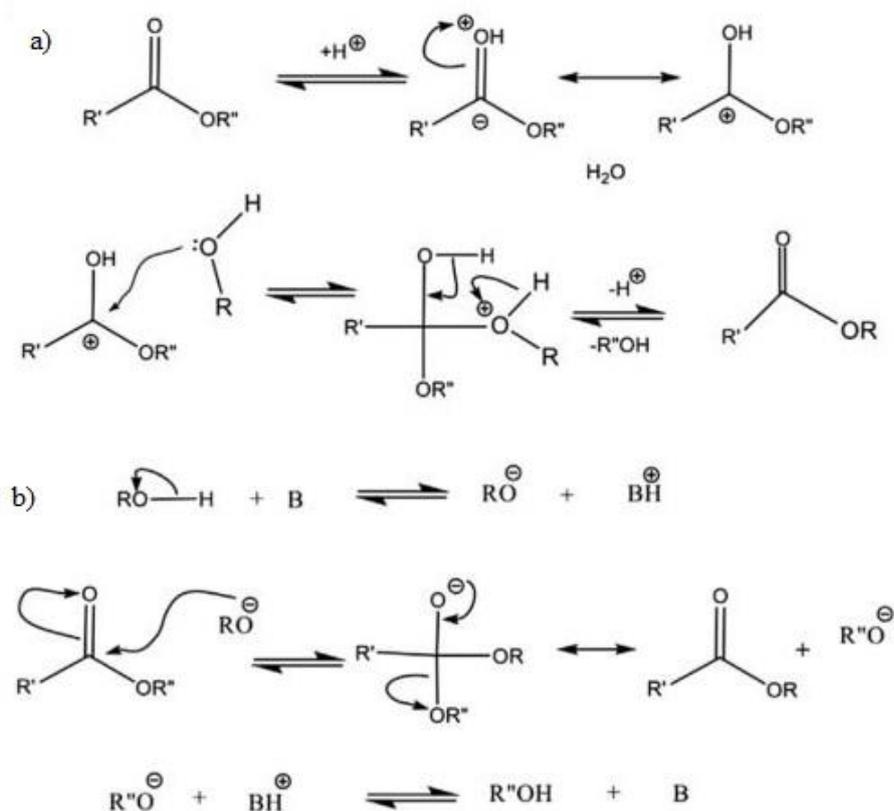
três etapas: O primeiro passo é produzir o intermediário tetraédrico, o segundo é a quebra do intermediário tetraédrico instável em diglicerídeo e éster de ácido graxo, o último passo é a recuperação do catalisador por transferência de prótons (ARANSIOLA et al., 2014; MARINKOVIĆ et al., 2016).

Figura 4 - Etapas reversíveis da reação de transesterificação a partir de um triglicerídeo.



Fonte: Adaptado de (LOURINHO; BRITO, 2015)

Figura 5 - Mecanismo de transesterificação catalisada a) por ácido; b) por base.



Fonte: Adaptado de (ARANSIOLA et al., 2014)

2.3.1 Desvantagens da transesterificação

A fim de obter rendimentos mais elevados na reação de transesterificação, o metanol é comumente usado em excesso, necessário para deslocar o equilíbrio químico a favor das reações diretas, o que gera duas fases imiscíveis, a fase biodiesel e uma fase em que o glicerol é dissolvido no excesso de álcool utilizado. Portanto são necessárias etapas de purificação para obter um biodiesel limpo, o que requer um tempo de processo maior (MARX, 2016). A fase de glicerol é muito mais densa do que a fase de biodiesel e, portanto, se instala no fundo do reator, permitindo que ele seja separado da fase de biodiesel. A separação de fases pode ser completada dentro de várias horas após a decantação. Em alguns casos, uma centrífuga pode ser usada para separar as duas fases (SARIN, 2012).

Após a separação da fase de glicerol, o biodiesel bruto pode estar contaminado com catalisador residual, água, álcool não reagido, glicerol livre e sabões que foram gerados durante a reação de transesterificação. O biodiesel passa por uma etapa de neutralização e, em

seguida, passa por destilador de álcool antes da etapa de lavagem, para evitar que o excesso de álcool entre no efluente de águas residuais. Em alguns casos, o ácido é adicionado ao biodiesel bruto para neutralizar qualquer catalisador remanescente e remover qualquer sabão. Os sabões reagem com o ácido para formar sais solúveis em água e ácidos graxos livres. A neutralização antes do passo de lavagem reduz os materiais necessários para o passo de lavagem e minimiza o potencial de formação de emulsões durante o passo de lavagem (SARIN, 2012). Pode ocorrer severa corrosão do equipamento causada pelo tratamento de efluentes contendo ácido e base, devido ao catalisador homogêneo (CALERO et al., 2015). Os catalisadores homogêneos mais comuns são o hidróxido e metóxido de sódio, e o hidróxido de potássio (ANG; TAN; LEE, 2014).

Uma vez que tanto o glicerol como o álcool são altamente solúveis em água, a lavagem com água é eficaz para remover ambos os contaminantes. Também pode remover quaisquer sais residuais de sódio e sabões. Após várias lavagens, a fase aquosa torna-se clara, significando que os contaminantes foram completamente removidos. Então, as fases de biodiesel e água são separadas. No entanto, existem muitas desvantagens desse método, como aumento de custo e tempo de produção, poluição de efluentes líquidos e perda de produtos. Além disso, podem formar-se emulsões quando se lava biodiesel feito a partir de óleos residuais de cozinha ou matérias-primas ácidas devido à formação de sabão (MARX, 2016; SARIN, 2012).

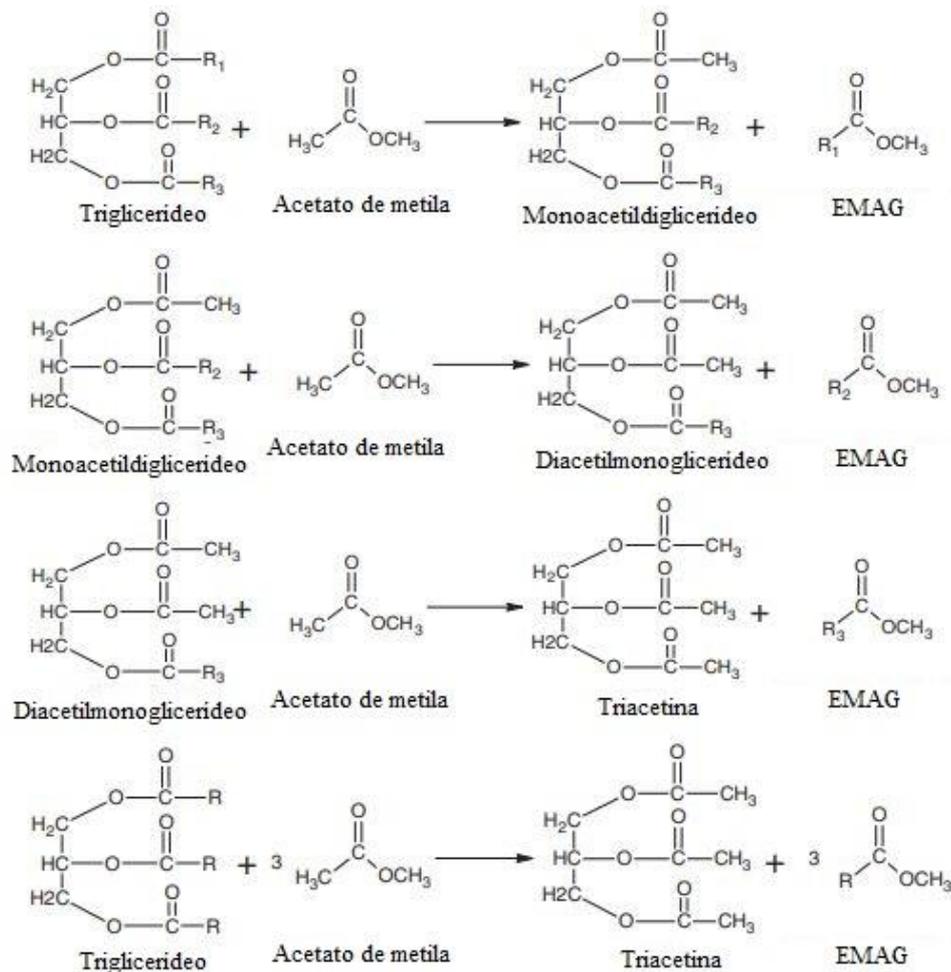
O estímulo à produção mundial de biodiesel, incentivado por programas governamentais, acabou levando a um excesso de oferta de glicerol, pois para cada 90 m³ de biodiesel produzidos a partir da transesterificação, aproximadamente 10 m³ de glicerol são gerados, e ao colapso dos preços deste mercado, pois apesar da ampla aplicabilidade deste subproduto em indústrias de cosméticos, sabões, medicamentos, entre outras, o mercado não consegue absorver a grande produção, levando à desvalorização, que aliada aos altos custos de purificação o tornam ainda menos atrativo. Isto influenciou negativamente a receita das usinas de produção de biodiesel, devido à menor renda decorrente das vendas de glicerina (MARX, 2016; SAKA; ISAYAMA, 2009).

2.4 INTERESTERIFICAÇÃO

Interesterificação é a reação de troca de grupos acila entre dois ésteres diferentes (ANG; TAN; LEE, 2014). Esta reação ocorre em três etapas reversíveis: os triglicerídeos (TG) são

convertidos a monoacetildiglicerídeos (MADG), depois diacetilmonoglicerídeos (DAMG) e, por fim, em triacetato de glicerol ou triacetina (TA). Cada etapa reacional produz uma molécula de éster alquílico de ácido graxo (SUSTERE; MURNIEKS; KAMPARS, 2016). A Figura 6 apresenta as três etapas da reação de interesterificação com acetato de metila como reagente.

Figura 6 - Reação de interesterificação.



Fonte: Adaptado de (MADDIKERI; PANDIT; GOGATE, 2013)

A triacetina formada possui maior valor agregado que o glicerol, e é considerada um aditivo ao biodiesel, devido a sua miscibilidade com os ésteres alquílicos mesmo em temperatura ambiente e pressão atmosférica (GOEMBIRA; SAKA, 2013). A norma ASTM D6751 não limita a adição de triacetina, por outro lado, a norma EN 14214 prevê a adição de até 10% de triacetina ao biodiesel, para que não haja alteração da qualidade final deste

combustível (CASAS et al., 2010). Esta mistura melhora propriedades do biodiesel como viscosidade, estabilidade de oxidação e ponto de entupimento a frio (SAKA; ISAYAMA, 2009). A triacetina, por ser miscível, não precisa ser removida da mistura reacional, dessa forma o processo não requer etapa de separação nem de purificação, levando a uma redução nos custos finais (SUSTERE; MURNIEKS; KAMPARS, 2016).

Esta reação foi estudada para diversas matérias-primas utilizando catalisadores homogêneos (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011), enzimas (XU; DU; LIU, 2005), em condições supercríticas (GOEMBIRA; SAKA, 2013) e, mais recentemente, catalisadores heterogêneos para matéria-prima com grande quantidade de ácidos graxos livres (RIBEIRO et al., 2017).

Casas e colaboradores estudaram a interesterificação sob condições básicas convencionais, e obtiveram os parâmetros cinéticos para a interesterificação química de óleo de girassol com acetato de metila, usando hidróxido de potássio, metóxido de potássio e polietilenoglicolato como catalisadores homogêneos. Metóxido de potássio apresentou o melhor resultado (rendimentos de 76,7% de EMAG e 17,2% de triacetina foram obtidos em 15 minutos), na temperatura reacional de 50 °C, utilizando razão molar óleo para acetato de metila para 1:50 e razão molar catalisador para óleo de 0,2:1. Os resultados obtidos indicaram a presença de diacetina e monoacetina, juntamente com a triacetina (CASAS; RAMOS; PÉREZ, 2011).

Xu e colaboradores estudaram a interesterificação enzimática de óleo de soja com acetato de metila e altas conversões foram obtidas em aproximadamente 10 horas de reação (XU; DU; LIU, 2005). A interesterificação enzimática pode ocorrer sob condições moderadas de reação, de forma que não ocorra a perda de atividade da enzima, e o acetato de metila não causa a sua desativação, contudo, apesar de atingir altas conversões, requer longos tempos de reação. Usai e colaboradores investigaram diferentes enzimas para a síntese enzimática de EMAG e triacetina a partir de óleo de oliva e acetato de metila. Foi demonstrado que o Novozymes 435 imobilizado em uma resina acrílica produziu o maior rendimento de EMAG e também proporcionou a maior conversão do óleo com a menor quantidade de produtos intermediários formados (USAI et al., 2010).

Goembira e Saka otimizaram a reação de acetato de metila supercrítico com óleo de canola avaliando parâmetros como: temperatura, pressão, tempo e razão molar; com base em: rendimento, grau de decomposição térmica, isomerização cis-trans e conteúdo de tocoferol. Os maiores rendimentos de 96,7% em massa de EMAG e 8,8% em massa de triacetina foram

obtidos na condição de operação de 350 °C, 20 MPa , 45 min e proporção molar de óleo para acetato de metila de 1:42 (GOEMBIRA; SAKA, 2013). Doná e colaboradores avaliaram a interesterificação de óleo de soja e óleo de macaúba com acetato de metila supercrítico. O maior rendimento de éster obtido com óleo de macaúba foi de 83%, com uma decomposição mínima de 17% em 325 °C, razão mássica de óleo para acetato de metila de 1:5 e 45 minutos. O maior rendimento de éster para o óleo de soja foi de 44% à temperatura de 350 °C, razão mássica de óleo para acetato de metila de 1:5 e 45 minutos de reação; uma decomposição de 48% foi alcançada (DONÁ et al., 2013).

Ribeiro et al. avaliaram a reação de interesterificação do óleo de macaúba com acetato de metila com diferentes catalisadores heterogêneos (γ -alumina, zeólita HY, fosfato de nióbio e ácido nióbio). Como o óleo de macaúba apresenta alto índice de acidez, ocorreu reação paralela de esterificação, a reação dos ácidos graxos livres com acetato de metila levou a formação de ésteres metílicos e ácido acético. γ -alumina e fosfato de nióbio apresentaram bons resultados, no entanto a utilização de catalisador γ -alumina foi mais favorável para a reação de interesterificação, obtendo-se em 1 hora de reação 52,49% de teor total (50,61% de EMAG e 1,88% de triacetina), quando as condições de reação foram de 250 °C, 5% de massa de catalisador e razão molar de acetato de metila para óleo de 30:1; enquanto que o fosfato de nióbio favoreceu a esterificação (RIBEIRO et al., 2017).

A interesterificação química heterogênea aparece como uma alternativa para reduzir os custos operacionais. Catalisadores heterogêneos podem ser recuperados no final da reação, e também usados para vários ciclos de reação sem qualquer pré-tratamento (SUSTERE; MURNIEKS; KAMPARS, 2016). Eles não são tão corrosivos quanto os catalisadores homogêneos, nem tão caros quanto as enzimas, e reduzem os altos custos de energia dos processos supercríticos (RIBEIRO et al., 2017). Os catalisadores heterogêneos mais utilizados na produção de biodiesel são os metais alcalino-terrosos na forma de óxidos ou carbonatos. Dentre eles, o mais estudado é o óxido de cálcio, puro ou suportado em diversos materiais (SEMWAL et al., 2011; SERIO et al., 2008).

2.5 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Catalisadores sólidos são vantajosos ao meio ambiente, podem ser usados em processos contínuos e podem ser reutilizados com ou sem regeneração. Eles podem ser ácidos ou básicos. Os catalisadores ácidos incluem óxidos metálicos sulfatados, resinas sulfônicas de troca iônica, heteropoliácidos, zeólitas, etc. Os catalisadores básicos são hidróxidos,

dolomitas, hidrotalcitas, metais puros, óxidos mistos, elementos alcalinos e alcalino-terrosos carregados ou suportados e óxidos (MARINKOVIĆ et al., 2016).

O uso de catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação é reportado na literatura em várias revisões (RAMOS et al., 2014; SEMWAL et al., 2011; SERIO et al., 2008). Catalisadores heterogêneos ácidos podem promover a simultânea esterificação de ácidos graxos e a transesterificação de triglicerídeos, contribuindo para a redução de custos do processo, desde a possibilidade de uso de matérias-primas com maiores teores de AGL e, portanto, mais baratas, até a redução de etapas do processo, gerando menos resíduos (RIBEIRO et al., 2017). Já para matérias primas com baixo teor de ácidos graxos livres catalisadores heterogêneos básicos são mais adequados.

Entre os catalisadores heterogêneos básicos alguns grupos se destacam (SARIN, 2012):

- Grupos do boro e carbono: óxido de alumínio carregado com vários outros óxidos, halogenetos, nitratos e ligas metálicas são usados para a produção de biodiesel. Catalisadores à base de carbono são fáceis de preparar e são economicamente viáveis;
- Diferentes óxidos metálicos e derivados: os óxidos de zinco, zircônio e titânio são comumente usados para a produção de biodiesel;
- Zeólita: As zeólitas como catalisadores possuem sítios ácidos e seletividade de forma. As zeólitas possuem estrutura de poro e propriedades catalíticas variadas, devido aos campos elétricos internos e suas propriedades cristalinas e superficiais. As zeólitas podem acomodar uma grande variedade de cátions, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e muitos outros, que contribuem para sua natureza básica;
- Catalisadores heterogêneos à base de resíduos: existem muitas fontes naturais de cálcio, tais como casca de ovo, concha de moluscos, ossos, etc., que são utilizadas como matérias-primas para a síntese de catalisadores e podem eliminar um desperdício produzindo catalisadores com elevada eficácia de custos. Os catalisadores de CaO derivados desses resíduos podem ser candidatos potenciais para a produção de biodiesel;
- Óxidos e derivados de metais alcalino-terrosos. Metais alcalinos terrosos como Mg, Ca, Sr, Ba e Ra, seus óxidos e derivados foram utilizados por diferentes pesquisadores. Entre os óxidos de metais alcalino-terrosos, CaO é o mais utilizado como catalisador de transesterificação.

Os catalisadores heterogêneos encontraram um interesse significativo, já que geralmente podem ser reciclados muitas vezes evitando o uso de metóxido fresco (ou hidróxido) para cada ciclo reacional. A separação também é simplificada, a necessidade de lavagem é reduzida e a operação contínua torna-se mais simples. O processo de catálise heterogênea para produção de biodiesel é considerado uma Tecnologia Verde e além dos atributos já citados apresenta: toxicidade reduzida, diminuição da corrosão dos reatores, a formação de sabão é evitada e é um processo mais limpo (reduz a geração de efluentes) (CHOUHAN; SARMA, 2011; KNOTHE; RAZON, 2017).

Comumente, reações de transesterificação com catalisadores heterogêneos apresentam razões molares álcool para óleo mais altas, em comparação com as realizadas com catalisadores homogêneos. É um dos principais problemas com catalisadores heterogêneos é a sua desativação com o tempo devido a muitos fenômenos possíveis, como adsorção de contaminantes e lixiviação (REFAAT, 2011). A lixiviação de catalisadores aumenta o custo operacional devido à necessidade de substituição do catalisador e leva à contaminação do produto.

Entre os catalisadores sólidos básicos, compostos de cálcio em várias formas (óxido, hidróxido, carbonato e alcóxidos) foram amplamente testados em reações de transesterificação. Destes compostos, os catalisadores à base de CaO têm sido mais frequentemente utilizados na forma de CaO puro, suportado, carregado ou misturado (BOEY; MANIAM; HAMID, 2011; KOUZU; HIDAHA, 2012).

2.5.1 Óxido de cálcio

O óxido de cálcio é normalmente produzido por decomposição térmica de carbonato de cálcio a altas temperaturas e provém de minerais como calcário e calcita, ou de fontes naturais, como conchas e cascas de ovo. Portanto, apresenta boa disponibilidade e é um material de baixo custo (MARINKOVIĆ et al., 2016). O óxido de cálcio também é considerado de fácil manuseio, não corrosivo, possui baixa solubilidade, alta basicidade e pode ser regenerado e reutilizado. É um dos catalisadores sólidos mais utilizados para reação de transesterificação de diferentes matérias-primas e é altamente eficiente para a síntese de biodiesel (KESIC et al., 2016). Entretanto, não há relato disponível na literatura sobre o emprego do óxido de cálcio na reação de interesterificação.

Por outro lado, o uso de CaO requer alguns cuidados, uma vez que é ineficaz em reações com matérias-primas oleosas com alto teor de ácidos graxos livres, tais como óleos vegetais não comestíveis e de baixo custo, gorduras animais e óleos usados. Isso é causado pela inativação de sítios ativos na superfície de partículas de catalisador (MARINKOVIĆ et al., 2016; SOARES DIAS et al., 2013). Os locais também podem ser inativados pela adsorção de CO₂ e H₂O do ar (GRANADOS et al., 2007).

Yin et al. avaliaram a atividade catalítica de CaO obtida de cascas de ovos de patos na transesterificação de óleo de soja (YIN et al., 2016). Eles obtiveram um rendimento de biodiesel de 94,6%, calcinando as cascas de ovos a 900 °C, com 10% em massa de catalisador, razão molar metanol:óleo de 10:1, temperatura de reação de 60 °C e tempo de reação de 80 minutos. O reuso foi testado e os resultados mostraram que o rendimento do biodiesel foi superior a 80% após cinco ciclos e foi inferior a 60% após 8 ciclos reacionais.

Alonso et al. estudaram vários precursores comerciais do óxido de cálcio e a importância das propriedades físico-químicas obtidas em sua atividade catalítica, na reação de transesterificação do óleo de girassol. Cada precursor testado requereu diferentes temperaturas para que ocorresse a decomposição para óxido de cálcio, sendo que para o carbonato de cálcio esta temperatura foi de 785 °C. Os precursores tiveram atividade catalítica testada em reação de transesterificação de óleo de girassol com metanol a 50 °C. Após 3 horas de reação os óxidos de cálcio provenientes do carbonato, oxalato e acetato de cálcio apresentaram rendimentos de biodiesel próximos a 90%. Já o óxido proveniente do nitrato se mostrou inativo para a reação. Eles verificaram que as amostras de CaO obtidas de carbonato de cálcio, acetato, oxalato, apresentam valores de área específica variando de 22 a 27 m²/g, por outro lado, a amostra de CaO preparada a partir de nitrato apresentou baixa área específica (<7m²/g), o que resultou num catalisador com baixas taxas de reação de transesterificação, confirmando a relevância da área específica na obtenção de catalisadores ativos de CaO. Segundo esses autores, o óxido de cálcio do carbonato mostrou ser o catalisador mais ativo (ALONSO et al., 2010).

Liu et al. estudaram a transesterificação do óleo de soja em biodiesel usando CaO como catalisador sólido. A área específica BET do catalisador foi de 0,56 m²/g. A reação foi realizada usando uma razão molar de 12:1 de metanol para óleo, 8% em massa de concentração de catalisador a 65 °C. A produção de biodiesel (95%) foi obtida quando a reação foi realizada por 3 h (LIU et al., 2008).

Um resumo com este e outros dados do uso de CaO na transesterificação de óleos vegetais é apresentado na Quadro 1, enfatizando as condições de operação nas quais os trabalhos experimentais foram realizados, razão molar álcool:óleo usada, teor de catalisador, algumas outras condições de reação e rendimento de EMAG.

Quadro 1 - Uso de CaO nas reações de transesterificação.

Precursor	Temperatura de calcinação (°C)	Óleo	Condições reacionais				Rendimento (R)/ Conversão (C)	Referência
			T (°C)	Razão molar metanol: óleo	Teor de catalisador (%)	Tempo de reação (h)		
CaO comercial	700	Girassol	60	13:1	1	1,5	R > 90	(GRANADOS et al., 2007)
Casca de ovos de pato	900	Soja	60	10:1	10	1,3	R = 94,6	(YIN et al., 2016)
CaCO ₃	785	Girassol	60	13:1	10	3	R > 90	(ALONSO et al., 2010)
CaO	550	Girassol	60	6:1	1	2	R = 98	(VELJKOVIĆ et al., 2009)
Vários precursores	800	Butirina	60	6:1	0,3	3	C = 95	(CHO; SEO; CHANG, 2009)
CaO Comercial	900	Girassol	80	6:1	1	5,5	R = 91	(VUJICIC et al., 2010)
Calcário	900	Soja e soja usado	65	14:1	1	2	R = 99	(KOUZU et al., 2008a)
CaO Comercial	-	Soja	65	12:1	8	3	R = 95	(LIU et al., 2008)
CaO Comercial nanocristalino	-	Soja e gordura de aves	90	27:1	1	24	C = 99	(REDDY et al., 2006)

Conforme o Quadro 1, Granados et al. e Veljkovic et al. realizaram a metanólise a 60 °C utilizando óleo de girassol e 1% em massa de catalisador (com base na massa de óleo). Granados et al. analisaram a atividade catalítica do óxido de cálcio para produção de biodiesel em reator batelada na razão molar 13:1 de metanol para óleo. Sob estas condições, a reação foi completada em 100 min, alcançando um rendimento de 94%. A área específica do catalisador foi de 32 m²/g. Os autores observaram envenenamento dos sítios ativos superficiais do CaO por água e gás carbônico. Portanto, para melhorar a atividade catalítica o CaO foi submetido a um tratamento de ativação a 700 °C antes da reação e como resultado, as

principais espécies bloqueadoras (grupo carbonato) da superfície foram removidas (GRANADOS et al., 2007). Já Veljkovic et al. observaram um rendimento de 98% na transesterificação com proporção molar de 6:1 de óleo de girassol para metanol, em 120 minutos de reação, para eles a temperatura ótima de calcinação do CaO foi de 550 °C (VELJKOVIĆ et al., 2009).

Kouzu et al. estudaram o catalisador CaO após calcinação de calcário pulverizado a 900 °C por 90 minutos, para transesterificação de óleo de soja na razão molar de 14:1 de metanol para óleo a 500 rpm e à temperatura de refluxo por 2 h em reator de batelada de vidro e alcançaram 99% de biodiesel. (KOUZU et al., 2008a). Em outro trabalho eles realizaram a transesterificação com óxido de cálcio, hidróxido e carbonato. Em 60 minutos de reação, o rendimento de EMAG foi de 93% para CaO, 12% para Ca(OH)₂ e 0% para CaCO₃. Isto foi devido à força básica, determinada pelo método do indicador, do CaO ser superior à do hidróxido e este superior ao carbonato (KOUZU et al., 2008b).

Em resumo, a atividade catalítica do CaO depende de alguns fatores, como a temperatura de calcinação e seu precursor. Requer ativação térmica antes do uso, mas não há acordo entre os pesquisadores sobre a temperatura ótima de calcinação, já que muitos fatores podem afetá-la. No trabalho de Yin et al. a melhor temperatura de calcinação para o precursor de casca de ovo de pato foi 900 °C (YIN et al., 2016), mas para Sirisomboonchai et al., 1000 °C foi a temperatura ótima para a calcinação de concha de vieira para produção de biodiesel (SIRISOMBOONCHAI et al., 2015). Zhu et al. também descobriu que a melhor temperatura de calcinação era de 900 °C no estudo da transesterificação do óleo de pinhão-mansão (ZHU et al., 2006).

Além disso, alguns pesquisadores têm focado seus estudos em nanocatalisadores, uma vez que eles têm uma grande área de superfície e alta atividade catalítica (BANKOVIĆ-ILIĆ et al., 2017). Os nanocatalisadores são sintetizados em duas etapas, a primeira pode envolver decomposição térmica, impregnação ou agitação e precipitação, e a segunda é geralmente a ativação por calcinação. Yoosuk et al. prepararam CaO nanocristalino através do carbonato de cálcio pelo método de hidratação-desidratação e testaram na reação de transesterificação de metanol com oleína de palma, foi obtido um catalisador com maior área específica e mais sítios básicos que exibiu melhor atividade catalítica do que o CaO proveniente de calcita (YOOSUK et al., 2010). Bai et al. optaram por sintetizar um catalisador com melhores propriedades através da calcinação de carbonato de cálcio, durante 2 horas a 1000 °C, produzido pela reação de CaCl₂ e Na₂CO₃. Isto gerou um precursor de partículas micro

esféricas, com poros no interior e exterior, com excelente atividade catalítica na transesterificação de óleo de soja (BAI et al., 2009).

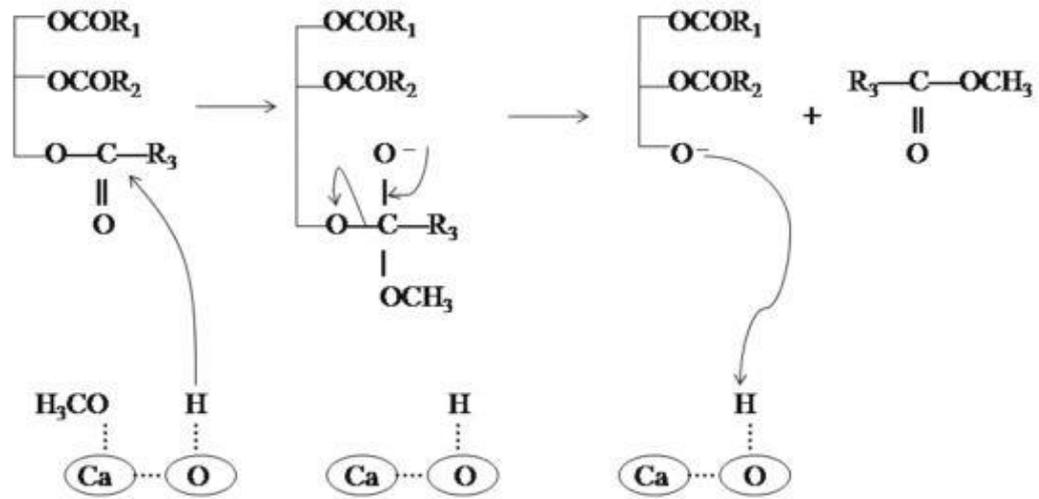
Reddy et al. optaram por fazer um comparativo usando um CaO nanocristalino comercial nas formas pó, peletizado e granulado nas reações de transesterificação de óleo de soja e de gordura de aves. A forma granular do catalisador proporcionou melhor reciclabilidade do que a forma em pó, além disso, a maior área superficial associada ao pequeno tamanho de cristalito melhorou a reatividade nano CaO e a cinética da reação. Alto rendimento de EMAG foi obtido com ambas as matérias-primas utilizando-se tetrahidrofurano como cossolvente (REDDY et al., 2006).

2.5.2 Mecanismo de transesterificação com CaO

O CaO é um óxido alcalino-terroso, pela teoria de Lewis o cátion de cálcio é um ácido muito fraco, por causa de sua pequena eletronegatividade, portanto, o ânion de oxigênio conjugado exibe uma forte propriedade básica. O efeito catalítico do CaO na reação de transesterificação é devido a este ânion de oxigênio presente na superfície do CaO. De forma semelhante à catálise homogênea, o papel catalítico de um sítio básico gerado na superfície de partículas de CaO é abstrair um próton da matéria orgânica, iniciando assim a reação catalisada por base (MARINKOVIĆ et al., 2016).

O mecanismo da interesterificação heterogênea não é conhecido, mas deve ser parecido com o da transesterificação. Para a transesterificação com catálise heterogênea, a adsorção de reagentes e a dessorção de produtos ocorrem na superfície de um catalisador sólido. Dois mecanismos de transesterificação heterogênea básica são mais aceitos, Eley-Rideal (sítio único) e Langmuir-Hinshelwood (dois sítios). De acordo com o primeiro, a carboxila do triglicerídeo ou do ácido graxo é adsorvida no sítio ativo do catalisador e protonada para que um álcool na fase líquida a ataque, enquanto que no mecanismo LH os reagentes são primeiro adsorvidos na superfície do catalisador e então reagem, seguidos pela dessorção do produto. Como mostrado na Figura 7, a reação começa com o ataque de um íon metóxido, ligado à superfície do catalisador à carbonila da molécula de triglicerídeo para formar um intermediário tetraédrico.

Figura 7 - Transesterificação catalisada por CaO.



Fonte: Adaptado de (KESIC et al., 2016)

Na segunda etapa, o intermediário tetraédrico instável é rearranjado e dividido em ânion diglicerídeo e éster metílico de ácido graxo. O ânion diglicerídeo é então estabilizado por um próton a partir da superfície do catalisador para formar diglicerídeo e ao mesmo tempo o sítio ativo na superfície do catalisador é regenerado. Esse processo é repetido até que os três centros de carbonila do triglicerídeo tenham sido atacados pelos íons metóxido gerando um mol glicerol e três moles de ésteres metílicos (KESIC et al., 2016).

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Para as reações de interesterificação, acetato de metila (ReagentPlus®, 99%) da Sigma Aldrich e óleo de soja refinado, adquirido no mercado local, foram utilizados sem tratamento prévio. Para obter o catalisador óxido de cálcio, carbonato de cálcio (CaCO₃, Sigma-Aldrich, Reagente A.C.S.) foi comprado. Para análise do óleo e de EMAG heptano (99%), heptadecanoato de metila (padrão interno), tricaprina (padrão interno) e outros padrões de referência, que incluem palmitato de metila, oleato de metila, linoleato de metila e linolenato de metila foram adquiridos da Sigma Aldrich Brasil.

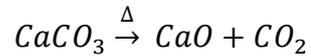
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

O óleo de soja foi mantido em local seco e protegido da luz. O seu índice de acidez foi analisado por titulação da amostra com 0,01 mol/L de solução de hidróxido de potássio previamente padronizada com biftalato de potássio, de acordo com a metodologia da American Oil Chemists' Society (AOCS) Ca-5a-40. O teor de água foi determinado por titulação em Karl-Fisher.

Para a análise da composição de ácidos graxos do óleo utilizou-se o método de Hartman e Lago, utilizando solução de cloreto de amônio e ácido sulfúrico em metanol como agente esterificante (HARTMAN; LAGO, 1973). Para a identificação, pesou-se 100 mg destes ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos e misturou-se com 4 mL de heptano; disto 1 µL foi injetado no cromatógrafo a gás (Shimadzu GCMS-QP2010). O equipamento possui detector de ionização em chama (FID) e estava com coluna capilar RTX-Wax (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) que seguiu a seguinte programação de temperaturas: partindo de 60 °C, usou-se taxa de 10 °C/min até 200 °C e taxa de 5 °C/min até 240 °C, temperatura na qual permaneceu por 7 minutos. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas para 250 °C. Hélio foi o gás de arraste com velocidade de 35 cm/s, razão split 1:60. Os ácidos graxos foram identificados pela comparação do tempo de retenção dos picos da amostra com os picos de padrão de EMAG.

3.3 PREPARO DO CATALISADOR

Os catalisadores foram preparados pela decomposição térmica do carbonato de cálcio, gerando óxido de cálcio e dióxido de carbono, conforme reação abaixo.

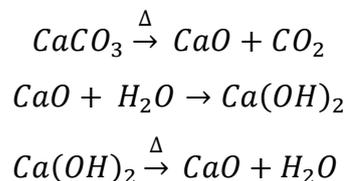


Pouco antes do uso na reação, o carbonato de cálcio foi calcinado em mufla, as temperaturas testadas foram 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C e 1000 °C. A calcinação foi realizada sem fluxo de ar, com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min até a temperatura desejada, permanecendo nessa condição por 120 minutos.

O óxido de cálcio foi cuidadosamente pesado e adicionado ao reator para evitar a contaminação dos sítios ativos de sua superfície pela adsorção de CO₂ e H₂O do ar (GRANADOS et al., 2007).

3.3.1 Preparo do catalisador nanocristalino

O CaO nano foi produzido pelo método de hidratação-desidratação (YOOSUK et al., 2010), conforme reações abaixo.



O carbonato de cálcio foi calcinado a 800 °C da mesma maneira descrita acima, e a partir daí, foi refluxado em água a 60 °C durante 360 minutos, gerando hidróxido de cálcio. Após este procedimento, a amostra foi filtrada e seca em estufa a 100 °C durante a noite. Posteriormente, o produto foi moído, peneirado (Mesh 60) e passou por desidratação na mufla a 800 °C, durante 60 minutos, para mudar da forma hidróxido para óxido. O produto foi designado CaO_{nano}.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

As medidas de difração de raios X (DRX), para avaliar a estrutura cristalina, foram registradas em temperatura ambiente entre os ângulos 5 a 100 ° no modo de varredura (0,03 ° por segundo) com um difratômetro Rigaku (Miniflex 300), usando radiação CuKα

($k = 1,5418 \text{ \AA}$) operando a 30 kV e 10 mA, as distâncias interplanares foram obtidas com auxílio da Lei de Bragg. Esta análise foi feita assim que a amostra de catalisador foi retirada da mufla.

A adsorção-dessorção de N_2 a 77 K utilizando o equipamento Micromeritics (Modelo ASAP 2020) foi utilizada para determinar propriedades texturais. A área específica foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume total de poros pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A variação da massa em função da temperatura foi avaliada por análise termogravimétrica, utilizando equipamento TGA-50 (Shimadzu). Uma amostra de $10 \pm 1 \text{ mg}$ de $CaCO_3$ foi inserida em um cadinho de platina e degradada em atmosfera de ar sintético com vazão de 100 mL/min. O aquecimento foi da temperatura ambiente à 1000 °C. Até 500 °C a taxa de aquecimento foi de 20 °C/min e entre 500 °C e 1000 °C de 10 °C/min. Os resultados foram registrados no software TA-60WS Collection Monitor (Shimadzu) e analisados no software TA60 (Shimadzu).

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada para confirmar a morfologia do catalisador pelo microscópio eletrônico de varredura VEGA3 (Tescan). A amostra foi analisada em três locais diferentes para garantir a reprodutibilidade. O software ImageJ foi utilizado para avaliação das imagens de microscopia e medição do tamanho das partículas.

A análise qualitativa do catalisador recém calcinado e após uso nos ciclos reacionais foi realizada no Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (modelo IR PRESTIGE-21; Shimadzu), operado na faixa de 4500 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas com uma quantidade de KBr e prensadas em discos.

3.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para reações de interesterificação, a faixa de temperatura reportada é geralmente 270-400 °C sob condições supercríticas, pressão entre 10 MPa e 30 MPa (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; DONÁ et al., 2013). Ribeiro et al. realizaram interesterificação heterogênea em seu trabalho e, devido ao catalisador, a temperatura de reação diminuiu para 250 °C (RIBEIRO et al., 2017). A razão molar acetato de metila para óleo de 42:1 é a mais aplicada para a reação de interesterificação de óleos com baixo teor de ácidos graxos livres (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010; GOEMBIRA; SAKA,

2013). Liu et al. realizaram a transesterificação do óleo de soja e Calero et al. óleo de girassol usado em uma transesterificação parcial, eles usaram 8% e 7% de CaO comercial em seus estudos, respectivamente (CALERO et al., 2014; LIU et al., 2008).

Como nenhum trabalho anterior sobre a reação de interesterificação catalisada pelo óxido de cálcio está disponível na literatura, as condições experimentais foram definidas com base em relatórios referentes à reação de transesterificação catalisada por CaO e na interesterificação supercrítica.

De modo a comparar as temperaturas de calcinação do catalisador, foram realizados experimentos com uma relação molar de óleo para acetato de metila de 1:40 e 6 % de massa de catalisador em relação à massa de óleo, a 275 °C durante 120 minutos.

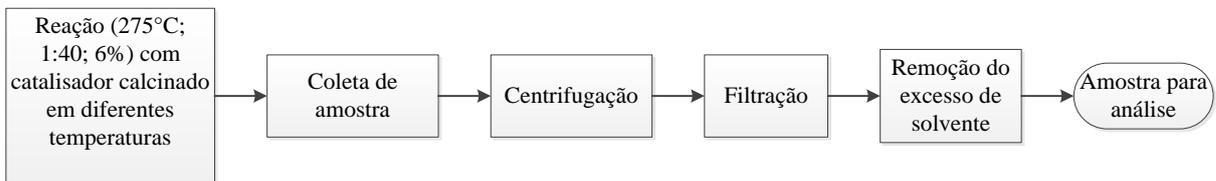
Todas as reações foram realizadas em reator batelada de 500 mL feito de aço inoxidável (PARR, modelo 4575), com controlador de temperatura e indicadores de pressão e rotação, Figura 8. Inicialmente, o reator foi preenchido com óleo, acetato de metila e catalisador. Posteriormente, foi fechado, a taxa de agitação foi ajustada para 600 rpm, o aquecimento foi ligado e o tempo de reação começou a ser contado.

Figura 8 - Reator PARR utilizado nas reações.



As amostras foram coletadas e o catalisador separado da fase líquida através de centrifugação (Fanem Excelsa Baby 206-R). A fase líquida foi filtrada usando filtros de seringa (25 mm) de politetrafluoretileno (PTFE) com diâmetro de poro 0,45 μm , de modo que todas as partículas sólidas fossem descartadas. O filtrado foi levado para o rotaevaporador (Buchi RII) para remover o excesso de acetato de metila a 80 °C durante 20 minutos, a Figura 9 simplifica as etapas.

Figura 9 - Diagrama do procedimento para obtenção de amostras.

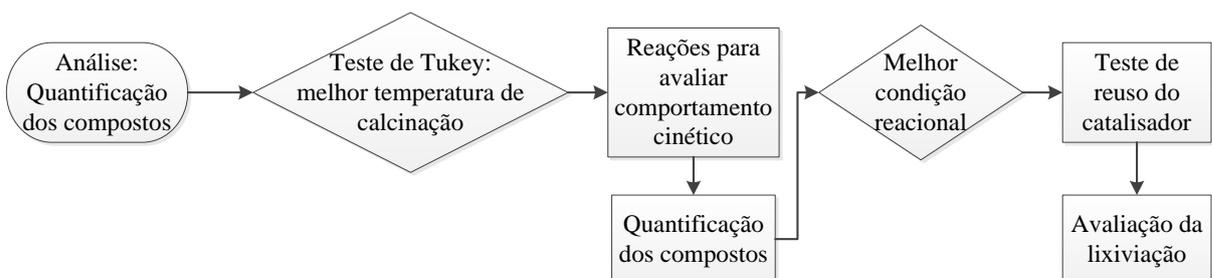


Uma reação sem CaO foi feita para verificar a atividade do catalisador na interesterificação. O software Statistica (StatSoftInc) foi utilizado para realizar o teste de Tukey ($p < 0,05$), para analisar estatisticamente os resultados reacionais. Através deste procedimento, a melhor temperatura de calcinação do carbonato de cálcio foi determinada para a reação.

O comportamento cinético e a influência das variáveis foram verificados através de experimentos realizados nas temperaturas de 250 °C e 325 °C, razões molares de óleo para acetato de metila de 1:40 e 1:10 e teores de catalisador de 6% e 10% em massa por 360 minutos. As amostras foram coletadas a cada 60 minutos e preparadas como já mencionado.

Finalmente, a condição com o maior rendimento de EMAG foi avaliada com relação a reutilização do catalisador por quatro ciclos. No final de cada ciclo, o meio reacional foi centrifugado e o óxido de cálcio recuperado foi alimentado em novo ciclo, com alimentação de óleo de soja e acetato de metila, sem qualquer tratamento de lavagem do catalisador. O EMAG obtido foi qualitativamente analisado por Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (modelo IR PRESTIGE-21; Shimadzu), a Figura 10 mostra um esquema do procedimento experimental.

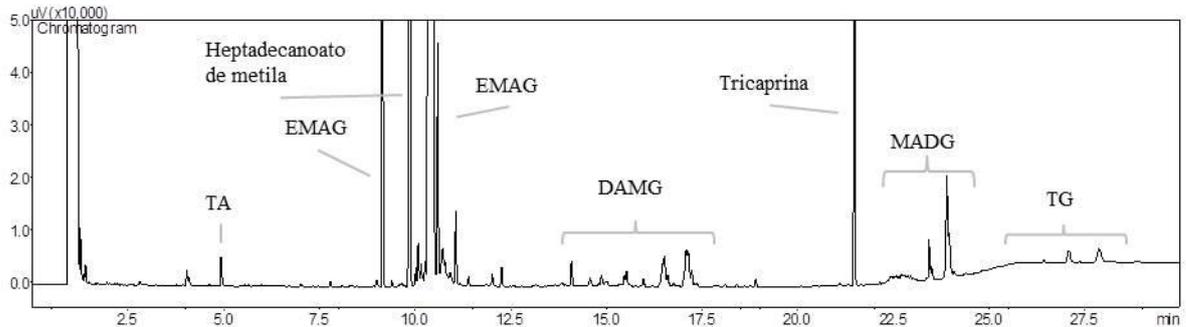
Figura 10 - Diagrama do procedimento experimental.



3.6 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DA INTERESTERIFICAÇÃO

O EMAG, a triacetina e os intermediários da reação foram quantificados por análise cromatográfica através do método do padrão interno no cromatógrafo GCMS-QP2010 Shimadzu. O equipamento opera com detector FID a 380 °C e coluna capilar ZB-5HT (15 m × 0,32 mm × 0,10 μm) programada para as seguintes temperaturas: 70 °C por 1 min, taxa de 15 °C/min até 190 °C, taxa de 7 °C/min até 260 °C e taxa de 20 °C/min até 380 °C durante 5 min. Hélio foi o gás de arraste com velocidade de 35 cm/s e a razão split 1:60. Em balão volumétrico, de 1 mL, 20 mg de produto reacional foram adicionados e o volume completado com heptano. Disto 1000 μL foram misturados a 100 μL de uma solução de tricaprina 10.000 mg/L em piridina e 500 μL de uma solução de heptadecanoato de metila 10.000 mg/L em piridina. 1 μL foi injetado no cromatógrafo a gás. Um modelo de cromatograma pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Modelo de cromatograma da reação incompleta de interesterificação.



A quantificação foi feita pela equação 1, como mencionado na literatura (BRONDANI, 2018).

$$x_i = \left(\frac{A_i * m_{PI}}{A_{PI} * m_{amostra}} \right) * \frac{1}{FRR_{i/PI}} \quad (1)$$

Onde x_i é a fração mássica não volátil [g_i/g_{amostra}], “i” é o composto analisado (TA, EMAG, TG, MADG e DAMG), “PI” é o padrão interno de referência de “i”, A é a área do cromatograma [unA], m é a massa no balão volumétrico [mg] e $FRR_{i/PI}$ é o fator de resposta relativo para “i/PI”.

3.7 AVALIAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DO CATALISADOR

Para avaliar quantitativamente a lixiviação de cálcio no produto da reação, foi coletada uma amostra do meio reacional após o primeiro reuso do catalisador. A amostra passou pelas etapas de centrifugação e remoção do solvente. Três etapas consecutivas de extração de cálcio da fase líquida foram realizadas, misturando-se solução aquosa ácida, para garantir a máxima extração. Utilizou-se uma solução aquosa de ácido clorídrico a 5 % v/v. Em cada etapa, agitou-se 1 g de amostra durante 1 minuto com 10 mL de solução ácida em temperatura ambiente. Esta etapa foi seguida de centrifugação (Fanem Excelsa Baby 206-R), separação da fase aquosa e nova extração. Em seguida, as fases aquosas coletadas foram analisadas por emissão atômica no espectrômetro de chama (modelo Agilent 240 AA) (CELANTE; SCHENKEL; DE CASTILHOS, 2018; KOUZU et al., 2009).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO

O índice de acidez, o teor de água e o perfil de ácidos graxos do óleo de soja são mostrados na Tabela 1. Como esperado, os principais ácidos graxos neste óleo são o ácido linoleico e oleico. O índice de acidez é baixo, uma vez que o óleo comercial passa por processos de refino para remoção de ácidos graxos livres e outras substâncias, ou seja, o óleo é composto quase que exclusivamente por triglicerídeos, e o teor de água também é baixo, o que está de acordo com resultados apresentados na literatura (ARANSIOLA et al., 2014; PRADOS et al., 2012).

Tabela 1 - Propriedades do óleo de soja refinado.

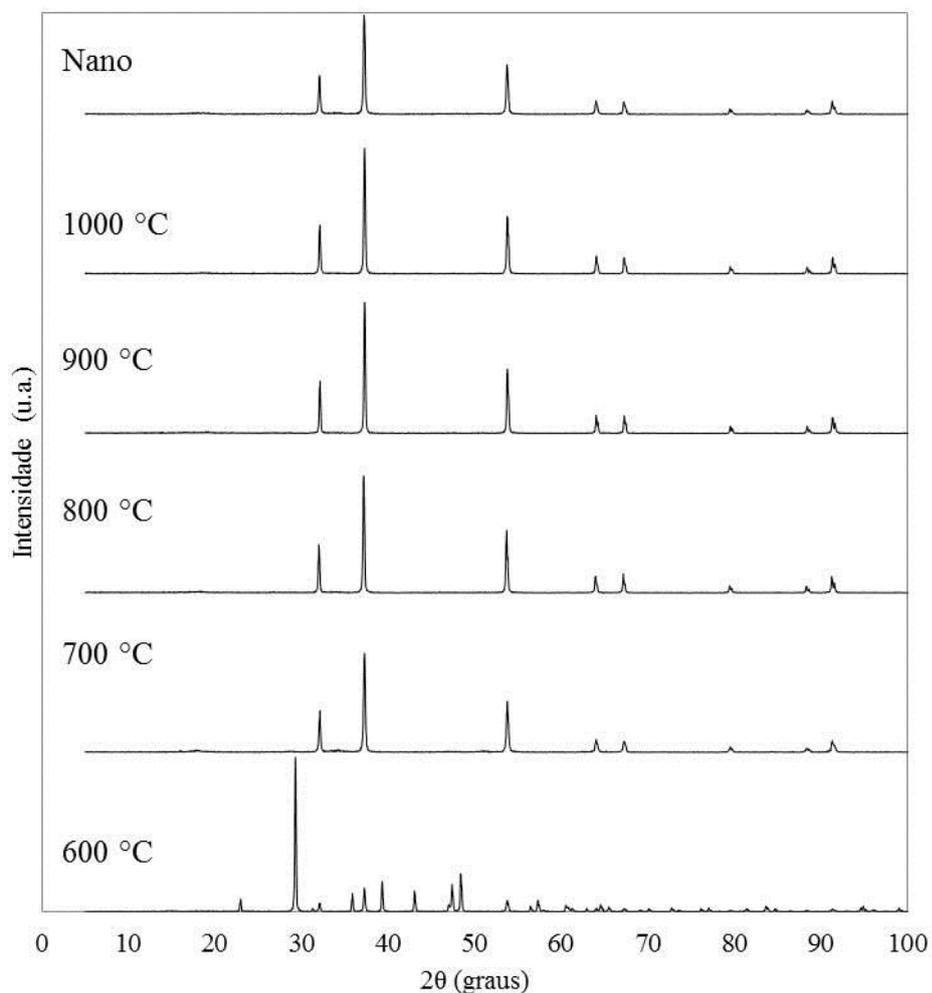
Propriedade	Valor medido
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,43
Teor de água (% m/m)	0,06
Perfil de ácidos graxos (% m/m)	
Ácido Palmítico (C16:0)	10,7
Ácido Esteárico (C18:0)	3,0
Ácido Oleico (C18:1)	22,8
Ácido Linoleico (C18:2)	56,1
Ácido Linolênico (C18:3)	6,5
Outros	1,0

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A Figura 12 mostra difratogramas de raios X do catalisador, obtidos em diferentes temperaturas de calcinação. Os resultados mostram que quando se utiliza temperatura abaixo de 700 °C o CaCO₃ é predominante na composição. Os picos de difração de CaCO₃ podem ser observados em $2\theta = 23,04^\circ, 29,39^\circ, 31,42^\circ, 35,95^\circ, 39,39^\circ$, entre outros. Quando a temperatura é igual ou superior a 700 °C, picos de CaO ($2\theta = 32,12^\circ, 37,26^\circ, 53,71^\circ, 63,97^\circ, 67,18^\circ, 79,41^\circ, 88,24^\circ$ e $91,16^\circ$) estão presentes. Estes resultados indicam que a fase cristalina de CaO é formada a partir da temperatura de calcinação de 700 °C, e o aumento da temperatura de calcinação entre 700 °C e 1000 °C não promoveu modificações estruturais nas amostras de catalisador, mantendo-se a fase CaO. Outros trabalhos constataram a presença

dos mesmos picos nos difratogramas obtidos (ALONSO et al., 2010; BAI et al., 2009; CHO; SEO; CHANG, 2009; VERZIU et al., 2011; YIN et al., 2016). Yin et al. verificaram a mudança entre as fases cristalinas para o CaO obtido a partir de cascas de ovos de pato somente a partir de calcinação a 800 °C. Alonso et al. e Cho et al. somente testaram a temperatura de calcinação de 800 °C, mas com diversos precursores e obtiveram difratogramas semelhantes.

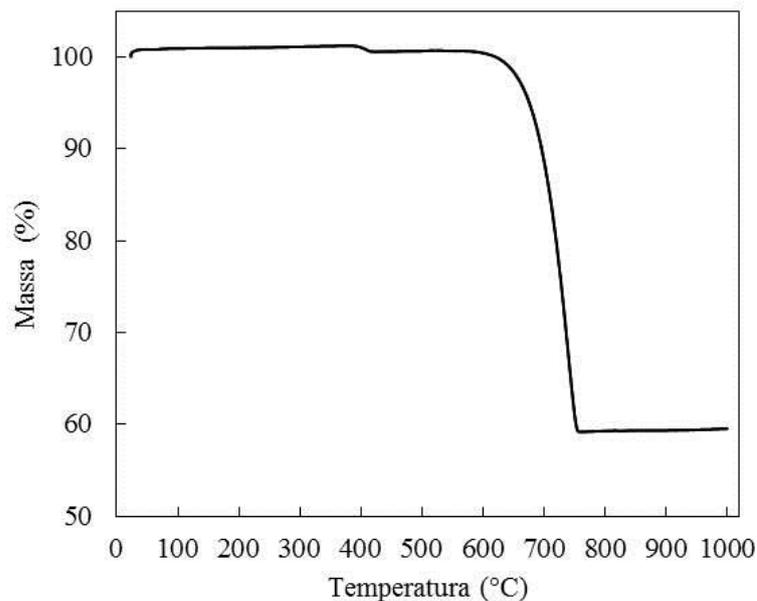
Figura 12 - Difratogramas de raios X de CaO após tratamento do precursor em diferentes temperaturas.



É possível verificar pelo perfil da análise termogravimétrica do CaCO_3 , mostrado na Figura 13, que entre 600 °C e 760 °C, o principal pico de degradação ocorre. Tal perda de massa é equivalente a 41 %, correspondendo à decomposição do carbonato em óxido de cálcio. Há uma pequena perda de massa anterior, aproximadamente 0,067 %, abaixo da

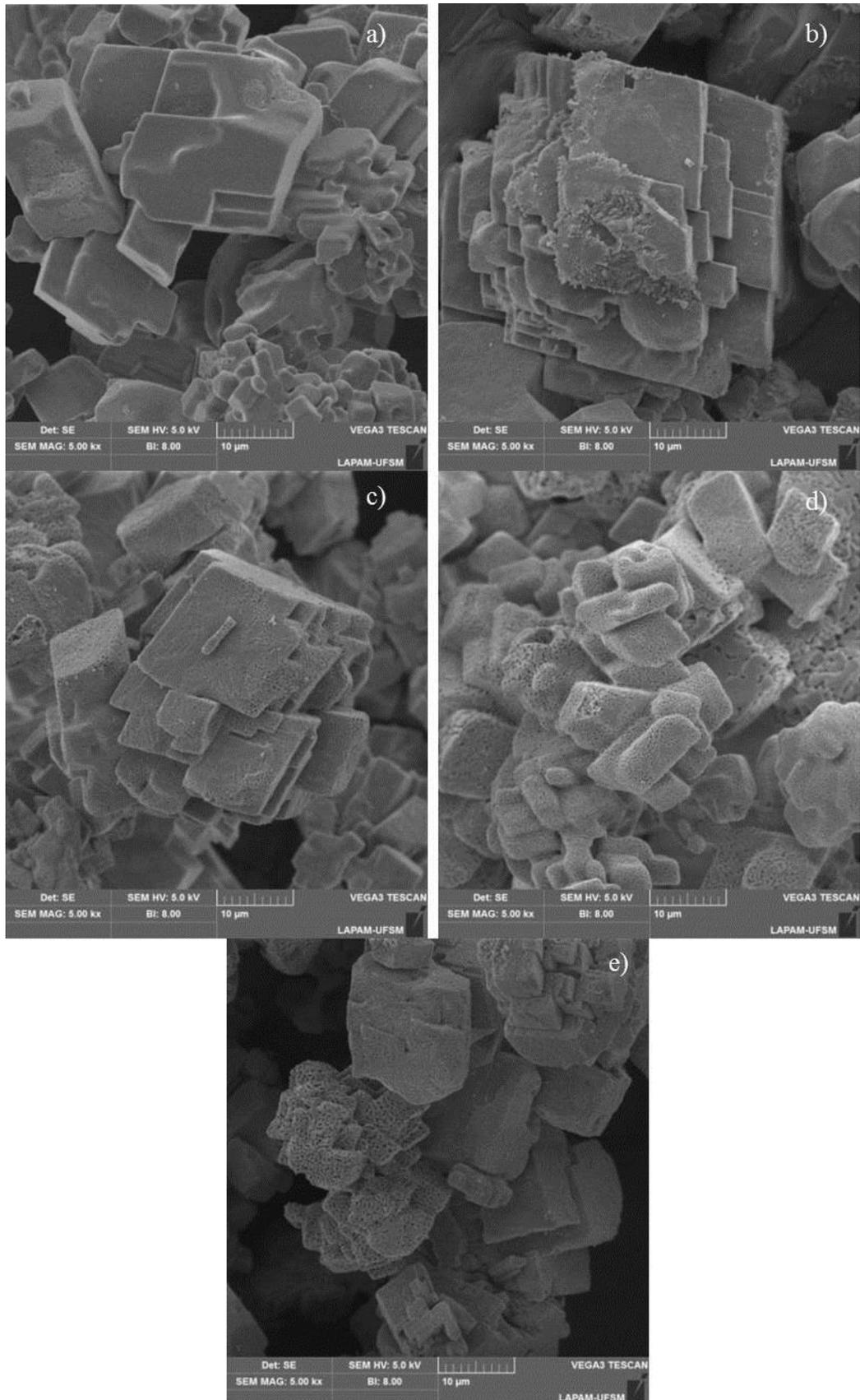
temperatura de 600 °C, provavelmente causada pela perda de água. Em temperaturas acima de 760 °C nenhuma perda de massa significativa foi observada, indicando que o CaCO_3 foi totalmente transformado em CaO a partir desta temperatura. O resultado está de acordo com outros trabalhos (CHO; SEO; CHANG, 2009; YANG et al., 2016). O resultado da análise termogravimétrica diverge ligeiramente do resultado do difratograma de raios-X da amostra de 700 °C, o qual já indicava presença da fase cristalina de CaO , provavelmente pela diferença nas taxas de aquecimento empregadas na calcinação e na análise termogravimétrica. Na primeira o catalisador permanece por 120 minutos na temperatura 700 °C favorecendo a mudança de carbonato para óxido, e na segunda não há um patamar fixo apenas uma taxa de aquecimento constante, requerendo maior temperatura para a transformação completa.

Figura 13 - Perfil de ATG do carbonato de cálcio.



A morfologia do catalisador foi avaliada por MEV (ampliação de 5000 x) e os resultados são mostrados na Figura 14. É possível ver que a amostra calcinada a 600 °C (Figura 14a) apresentou uma arquitetura típica, blocos agregados com planos lisos e partículas de vários tamanhos (entre 20 μm e 2 μm) bem definidas. Quando a temperatura de calcinação era de 800 °C e 900 °C, como mostrado nas Figuras 14(c) e 14(d), o tamanho de partícula tornou-se mais regular e menor (a maioria das partículas com 5 μm) com superfícies mais ásperas. À medida que a temperatura de calcinação aumentava, as morfologias se tornavam semelhantes entre si, e os grãos eram sinterizados (Figura 14e) (ZHU et al., 2006).

Figura 14 - Imagens típicas de MEV de CaO a diferentes temperaturas de calcinação (a) temperatura de calcinação 600 °C, (b) 700 °C, (c) 800 °C, (d) 900 °C, (e) 1000 °C.



A área específica, o volume e o tamanho dos poros das amostras, mostrados na Tabela 2, estão coerentes com os resultados das imagens microscópicas. A amostra de 600 °C tem uma área menor, provavelmente devido à não transformação do carbonato em óxido de cálcio a esta temperatura. A 700 °C existe óxido de cálcio na superfície indicando o aumento da área. A 800 °C há conversão completa para óxido de cálcio, conforme DRX. Em temperaturas mais altas, o processo de sinterização começa, as bordas das partículas tornam-se mais suaves com o aumento da temperatura de calcinação e a área específica do catalisador diminui (YIN et al., 2016).

As áreas específicas determinadas neste trabalho estão de acordo com a literatura. (SIRISOMBOONCHAI et al., 2015) relataram uma área específica de 2,16 m²/g para CaO comercial. (YIN et al., 2016) encontraram áreas específicas iguais a 1,41 m²/g e 2,23 m²/g para CaO calcinado a 800 °C e 900 °C, a partir de cascas de ovos de pato. Por outro lado, (ALONSO et al., 2010) relataram uma área específica de 26 m²/g para o CaO calcinado a 785 °C proveniente do carbonato de cálcio.

Tabela 2 - Propriedades texturais do catalisador CaO.

Temperatura de calcinação (°C)	Área específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Tamanho de poros (nm)
600	1,13	0,010	43,04
700	9,34	0,051	21,70
800	5,58	0,026	20,35
900	4,64	0,016	15,40
1000	4,07	0,010	11,58

As condições de calcinação e os precursores utilizados podem gerar resultados muito distintos. Em geral pôde-se perceber que um aumento da temperatura de calcinação levou a uma sensível variação da área específica, atingindo um valor máximo e decrescendo posteriormente, devido ao rearranjo da estrutura cristalina.

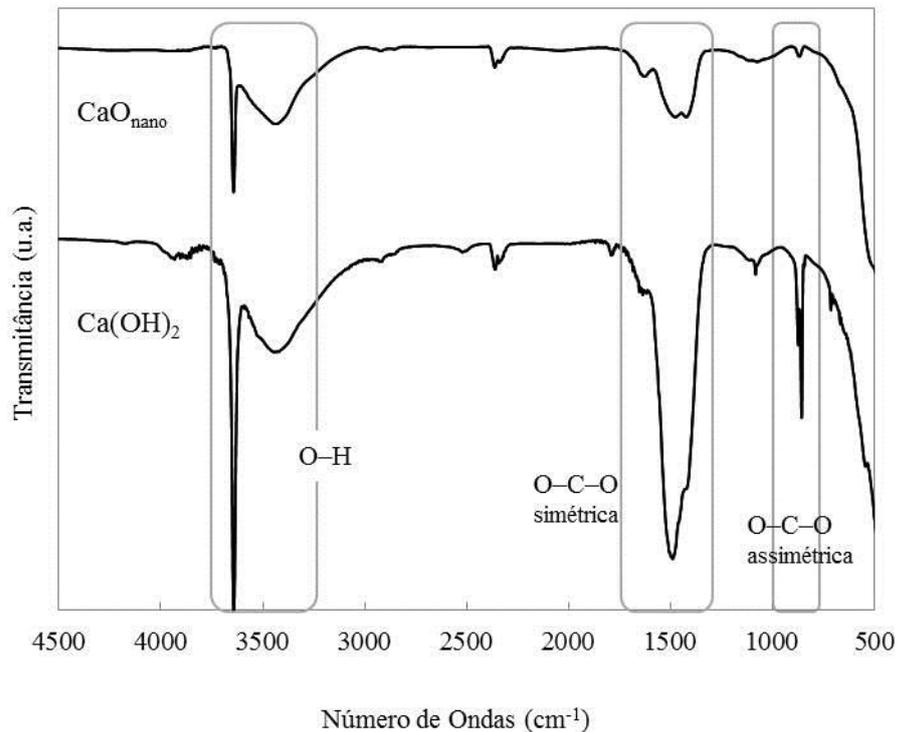
4.2.1 Caracterização do catalisador Nano

O CaO_{nano} foi produzido pelo processo de hidratação e desidratação, conforme as etapas reacionais anteriormente mencionadas, o carbonato foi calcinado para a forma óxido, o qual foi hidratado para a forma hidróxido e após desidratado por nova calcinação para a forma

óxido nanocristalino. A partir da análise do DRX (Figura 12) é possível observar que houve ao fim deste processo a formação de um catalisador com estrutura de CaO.

Para melhor caracterizar a síntese do CaO_{nano} e compreender este fenômeno, foi realizada a análise de FTIR para comparar o hidróxido e o óxido gerados nas etapas de hidratação-desidratação, conforme mostra a Figura 15.

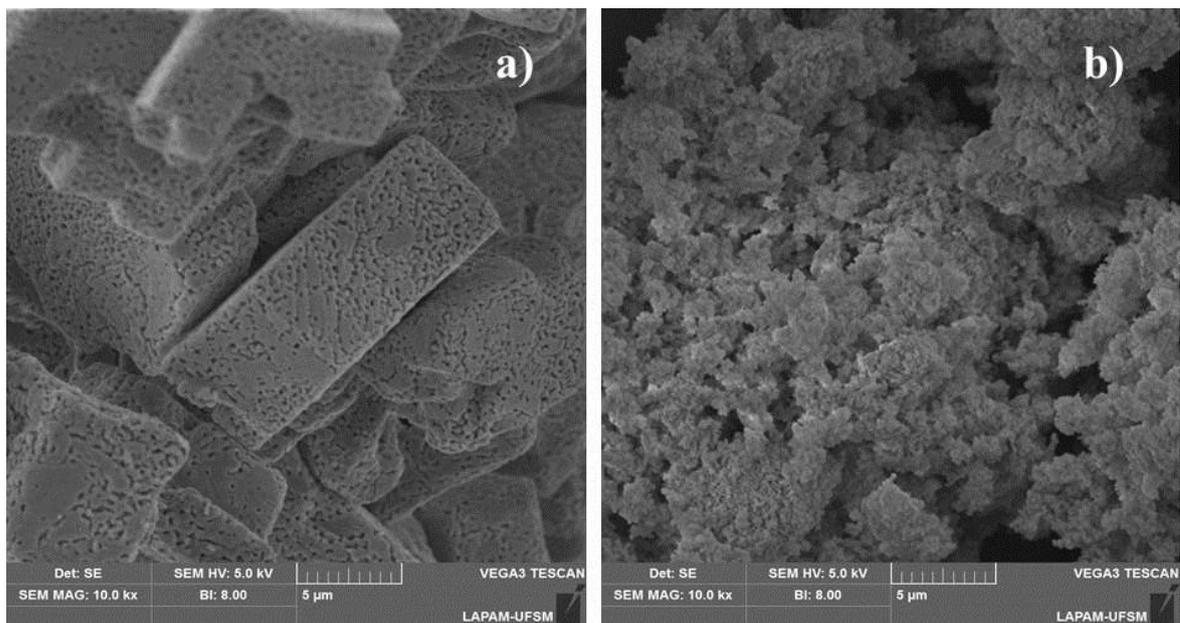
Figura 15 - Espectro de FTIR para CaO_{nano} e Ca(OH)_2 .



No espectro de FTIR do catalisador foi observada uma banda entre 3700-3400 cm^{-1} , para o hidróxido de cálcio esta faixa corresponde às ligações O-H do hidróxido, já para o CaO_{nano} a banda menos pronunciada é atribuída à vibração de flexão de H-O-H das moléculas de água na superfície externa das amostras, o que pode ter ocorrido durante o manuseio para aquisição do espectro (GHIASI; MALEKZADEH, 2012). A banda larga em torno de 1600-1400 cm^{-1} , bem como uma banda fraca em 873 cm^{-1} , podem ser atribuídas às vibrações de estiramento simétrica e assimétrica das ligações O-C-O relacionadas à carbonatação das nanopartículas de CaO (CORREIA et al., 2015). No hidróxido, isso pode estar relacionado ao processo de hidratação, que não foi feito em atmosfera inerte, permitindo que o CaO inicialmente calcinado também absorvesse moléculas de CO_2 do ar.

Conforme análise de MEV (ampliação de 10000 x) após hidratação e subsequente calcinação a 800 °C (Figura 16b), uma superfície altamente texturizada foi desenvolvida, e o tamanho médio das partículas foi reduzido para 100 nm, como pode ser visto na Figura 16 o comparativo do CaO calcinado a 800°C e o CaO_{nano}.

Figura 16 - Imagens de MEV para avaliação do método de hidratação-desidratação. (a) CaO calcinado a 800°C, (b) CaO_{nano}.



O CaO_{nano} apresentou área específica de 12,15 m²/g, duas vezes a área específica em relação ao CaO calcinado a 800 °C. Esta área específica foi menor que alguns valores relatados na literatura. No trabalho de Yoosul et al. a área específica do nano CaO foi determinada igual a 25,0 m²/g (YOOSUK et al., 2010). Zhao e companheiros relataram 22,25 m²/g e 89,52 m²/g de áreas superficiais para um nano CaO comercial e um nano CaO comercial de alta superfície. Como já mencionado a área depende significativamente do precursor utilizado e do método de preparo (ZHAO; QIU; STAGG-WILLIAMS, 2013)

4.3 EFEITO DAS TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO NOS TEORES DE EMAG E TRIACETINA

A Tabela 3 mostra os teores obtidos por análise cromatográfica para as reações realizadas com CaO calcinado em diferentes temperaturas e para CaO_{nano}.

De acordo com o teste de Tukey, a concentração total com CaO calcinado a 600 °C foi igual ao da reação sem catalisador e diferente de todos os outros conteúdos. Essa grande diferença confirma que o catalisador CaO é ativo para a reação de interesterificação, se calcinado em temperaturas superiores a 600 °C, e que o CaCO₃ não é ativo nessa reação. Os conteúdos estatisticamente semelhantes entre as reações não catalisada e com o CaO calcinado a 600 °C são devidos à estrutura do óxido, que não foi obtida a esta temperatura (600 °C), como pode ser visto pelas caracterizações (Figuras 12 e 13).

Tabela 3 - Concentração de EMAG, triacetina e total para reações de interesterificação catalisadas com CaO calcinado a diferentes temperaturas e CaO_{nano}.

Temperatura de calcinação	Concentração(%)		
	EMAG	Triacetina	Total
Sem catalisador	3,59	0,00	3,59 ^a ±(0,14)
600 °C	4,49	0,00	4,49 ^a ±(0,46)
700 °C	38,99	0,20	39,19 ^b ±(0,58)
800 °C	38,45	0,19	38,65 ^b ±(0,17)
900 °C	38,12	0,18	38,30 ^b ±(1,22)
1000 °C	38,60	0,20	38,80 ^b ±(1,27)
Nano	35,98	0,13	36,11 ^c ±(0,25)

Os resultados são uma média da triplicata da análise, com desvios padrão entre parênteses. Letras diferentes ^{a, b, c} apresentam diferença significativa de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Sirisomboonchai et al. observaram mais de 10 % de diferença na atividade catalítica entre as temperaturas de calcinação de 700 °C a 1000 °C, na reação de transesterificação do resíduo óleo de cozinha com metanol a 65 °C e 5 % em massa de catalisador obtido de conchas de vieiras (SIRISOMBOONCHAI et al., 2015). Neste trabalho, para a mesma faixa de temperaturas de calcinação, não houve diferença de concentração pelo teste estatístico. Isto pode ser devido não haver grande diferença nas áreas superficiais destes catalisadores, nem nas outras propriedades avaliadas.

O CaO_{nano}, apesar de apresentar duas vezes a área do CaCO₃ calcinado a 800 °C, apresentou atividade catalítica um pouco menor no teor de EMAG. Mesmo com o aumento da área específica, não apresentou melhora na atividade catalítica, não sendo uma boa alternativa para a reação estudada. De acordo com o teste de Tukey, a concentração total é estatisticamente igual para o CaO calcinado entre 700 °C e 1000 °C. A partir desses resultados e caracterizações, a temperatura de 800 °C foi escolhida como a mais adequada

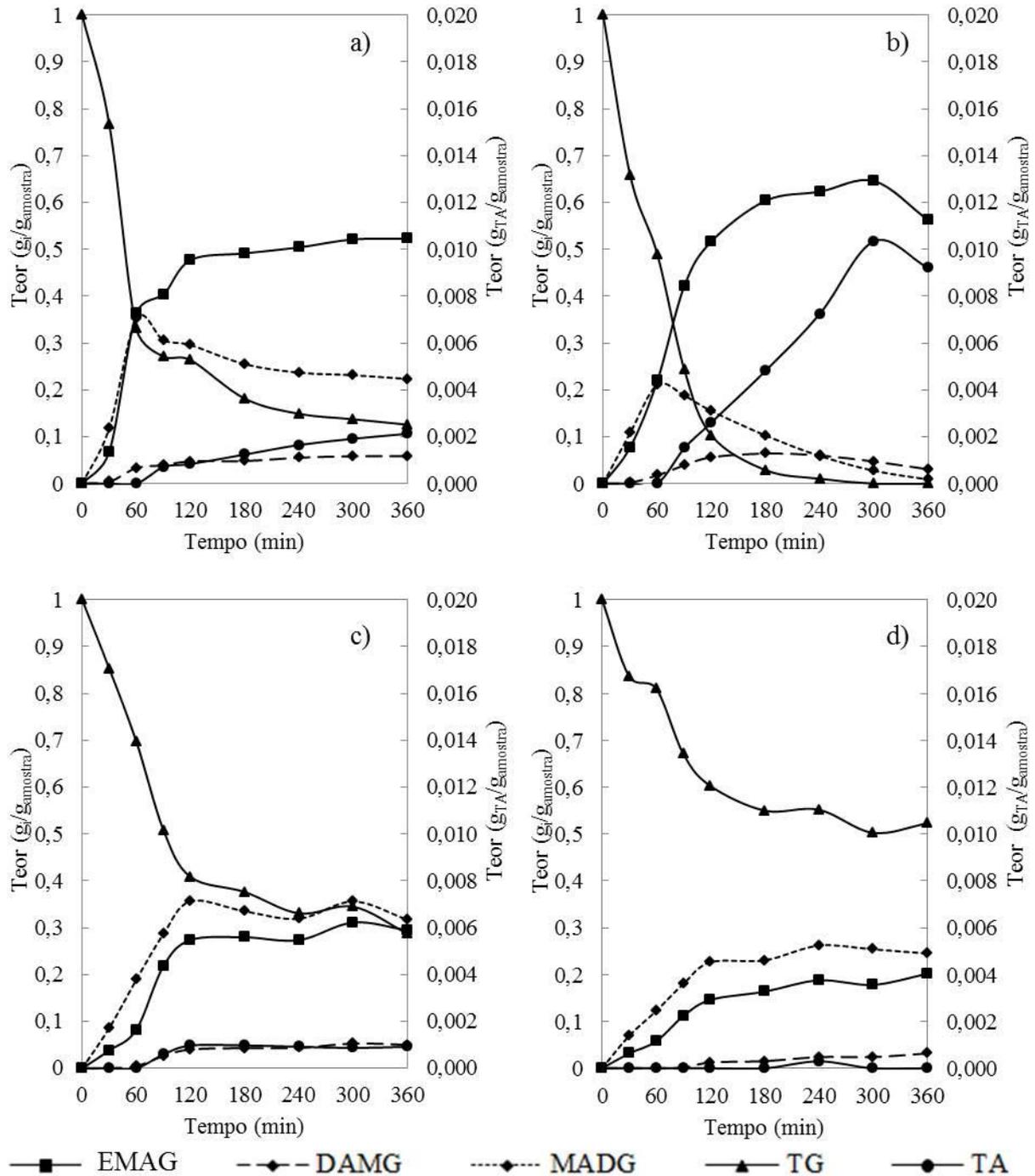
para calcinar o CaCO_3 para a reação de interesterificação, em virtude de ter sido avaliada somente a variável temperatura de calcinação, e não a variável tempo de calcinação. $800\text{ }^\circ\text{C}$ foi a temperatura mínima que garantiu todas as transformações de carbonato em CaO sem levar em consideração o tempo de permanência na temperatura definida.

4.4 EXPERIMENTOS CINÉTICOS

A Figura 17 apresenta os perfis de concentração dos compostos na reação de interesterificação. A Figura 17a mostra a cinética da reação a $250\text{ }^\circ\text{C}$, razão molar 1:40 (óleo:acetato de metila) e 10 % em massa de teor de catalisador, e exhibe o comportamento de cada intermediário e dos produtos. Durante as reações há pressurização do sistema (pressão autógena), devido à temperatura do meio ser maior que a temperatura de ebulição do acetato de metila, para esta condição a pressão atingida foi de 4,8 MPa. Em 240 minutos de reação, há uma concentração de 50,4 % em massa de EMAG e a reação está próxima do equilíbrio, embora haja 14,9 % em massa de triglicerídeos no meio reacional, além de DAMG e MADG. Nesta condição, o meio reacional é provavelmente composto por um sistema trifásico (catalisador-líquido-vapor) com a fase vapor composta principalmente por acetato de metila, o que tende a retardar a reação devido à resistência à difusão entre as fases. Acetato de metila supercrítico só é obtido em condições superiores a $234\text{ }^\circ\text{C}$ e 4,69 MPa (TAN; LEE; MOHAMED, 2010), mas o ponto crítico de todo meio reacional é superior a esta condição.

A uma temperatura superior, como os perfis mostrados na Figura 17b, o estado supercrítico do meio reacional pode ser alcançado ($325\text{ }^\circ\text{C}$, 9,5 MPa) e é esperado que o acetato de metila solubilize todos os componentes reacionais numa fase única, reduzindo as limitações de transferência de massa e aumentando a concentração de produtos. Como consequência, em 240 minutos de reação, um teor de 62,3 % em massa de EMAG foi alcançado e todo o triglicerídeo já havia sido consumido. No entanto após muito tempo de reação, acima de 300 minutos, pode haver decomposição dos produtos, devido a exposição demasiada a temperatura elevada. Esta condição também apresenta maior conversão de triacetina, em torno de 1,0 % em massa. Vários relatos (DONÁ et al., 2013; GOEMBIRA; SAKA, 2013; SAKA; ISAYAMA, 2009; VISIOLI et al., 2018) disponíveis na literatura relacionaram a influência positiva da temperatura na interesterificação supercrítica sem catalisador.

Figura 17 - Perfis dos teores dos componentes (lado esquerdo: EMAG, DAMG, MADG e TG; lado direito: TA) em diferentes condições experimentais: a) 250 °C, razão molar 1:40 óleo:AME e concentração mássica de catalisador de 10%; b) 325 °C, 1:40 e 10%; c) 250 °C, 1:40 e 6%; d) 250 °C, 1:10 e 6%.



A Figura 17c (250°C, 4,7MPa) apresenta os perfis dos componentes em uma concentração de catalisador mais baixa. Comparando as Figuras 17a e 17c, pode-se observar que o teor de EMAG alcançou 52,1 % em massa após 300 minutos com 10 % em massa de

CaO, enquanto apenas 31,1 % em massa de teor EMAG foi obtido com 6% em massa de CaO (Figura 17c) no mesmo tempo de reação. Além disso, pode-se apontar que um efeito semelhante pode ser observado em outros perfis dos componentes, como maior teor de TA e maior consumo de TG, enfatizando a melhora significativa na reação causada pelo aumento do teor de CaO. Com menor teor de catalisador o processo parou na primeira etapa, formação de MADG, não completando a reação de formação de TA e de mais duas moléculas de EMAG. A mesma influência do catalisador foi relatada por Zhao et al. na reação de transesterificação (ZHAO; QIU; STAGG-WILLIAMS, 2013). Liu et al. avaliaram a concentração de CaO na reação de transesterificação, mostrando a influência positiva do catalisador e um efeito de saturação nos maiores teores de catalisador (LIU et al., 2008).

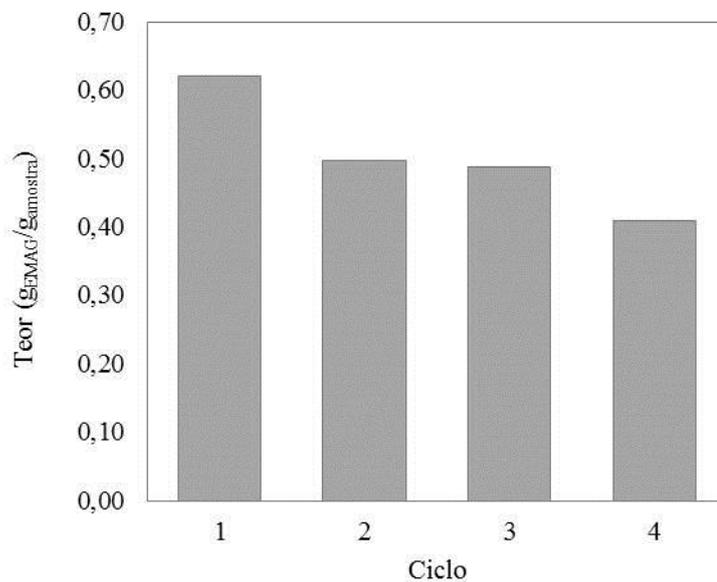
Comparando as Figuras 17c e 17d (250°C e 3,3 MPa), que apresentam os resultados em diferentes proporções molares de óleo para acetato de metila, pode-se observar que o teor de EMAG aumentou com o aumento da razão molar. O teor de EMAG foi de 18,8% em massa com razão molar de 1:10 e igual a 27,4% massa com razão molar de 1:40, aos 240 minutos. Novamente, perfis de outros componentes nessas figuras também corroboram que a relação molar entre óleo e acetato de metila teve um impacto significativo na reação de interesterificação. O aumento da razão molar favorece a formação de EMAG através da maior diluição do meio e maior pressão atingida, melhorando a homogeneização do sistema. Goembira e Saka também investigaram o efeito da razão molar na produção de éster através da interesterificação supercrítica e relataram um efeito positivo da razão molar na conversão da reação (GOEMBIRA; SAKA, 2013). Sustere e companheiros estudaram a interesterificação química com quatro acetatos de alquila e confirmaram que a concentração de EMAG aumentou com o aumento da relação molar de acetato de alquila para óleo (SUSTERE; MURNIEKS; KAMPARS, 2016). O excesso de acetato de metila é necessário para aumentar a reação direta aos produtos e tem sido demonstrado que são necessárias proporções molares de óleo-acetato de metila tão altas quanto 1:42 para que altos rendimentos sejam obtidos (MARX, 2016). Mas estudos mostraram que o aumento da quantidade de acetato de metila além de uma razão de 1:42 não aumenta significativamente o rendimento do biodiesel (CAMPANELLI; BANCHERO; MANNA, 2010).

Com base nos resultados apresentados na Figura 17, o maior teor de EMAG foi 62,3% em massa, obtido a 325 °C, razão molar óleo:AMe 1:40, com 10% em massa de catalisador no tempo de 240 minutos.

4.5 REUSO DO CATALISADOR

Uma qualidade importante do catalisador heterogêneo é sua reutilização. O CaO calcinado a 800 °C foi testado para reuso, em reação de interesterificação com razão molar de óleo para acetato de metila de 1:40, teor de catalisador de 10% em massa, temperatura de reação de 325 °C e 240 minutos. Os resultados dos testes de reutilização são mostrados na Figura 18, onde pode ser visto que o teor de EMAG diminuiu após cada ciclo. A concentração de EMAG foi de 62% em peso no primeiro ciclo, seguida por 49,65% no segundo, 48,78% no terceiro ciclo e no quarto ciclo diminuiu para 40,85%, o que corresponde a 21,15% de decaimento da eficiência catalítica. Essa diminuição pode estar associada ao bloqueio dos sítios ativos do catalisador pelos reagentes, causando perda de atividade, uma vez que o CaO não foi lavado entre os ciclos. Outra razão para a diminuição do teor pode ser a perda de massa de catalisador na etapa de centrifugação, na realimentação ao reator ou também o fenômeno de lixiviação entre os ciclos.

Figura 18 - Reuso do catalisador.



É importante ressaltar a dificuldade na separação do catalisador do meio reacional para as sucessivas etapas de reuso, uma vez que foi verificada a formação de uma “lama” de catalisador com parte da fase líquida do meio reacional, como mostra a Figura 19. Tal fenômeno pode ser devido ao tipo de interações entre o solvente e a partícula de CaO, o que dificulta o reuso deste catalisador.

Figura 19 - Meio reacional da interesterificação.

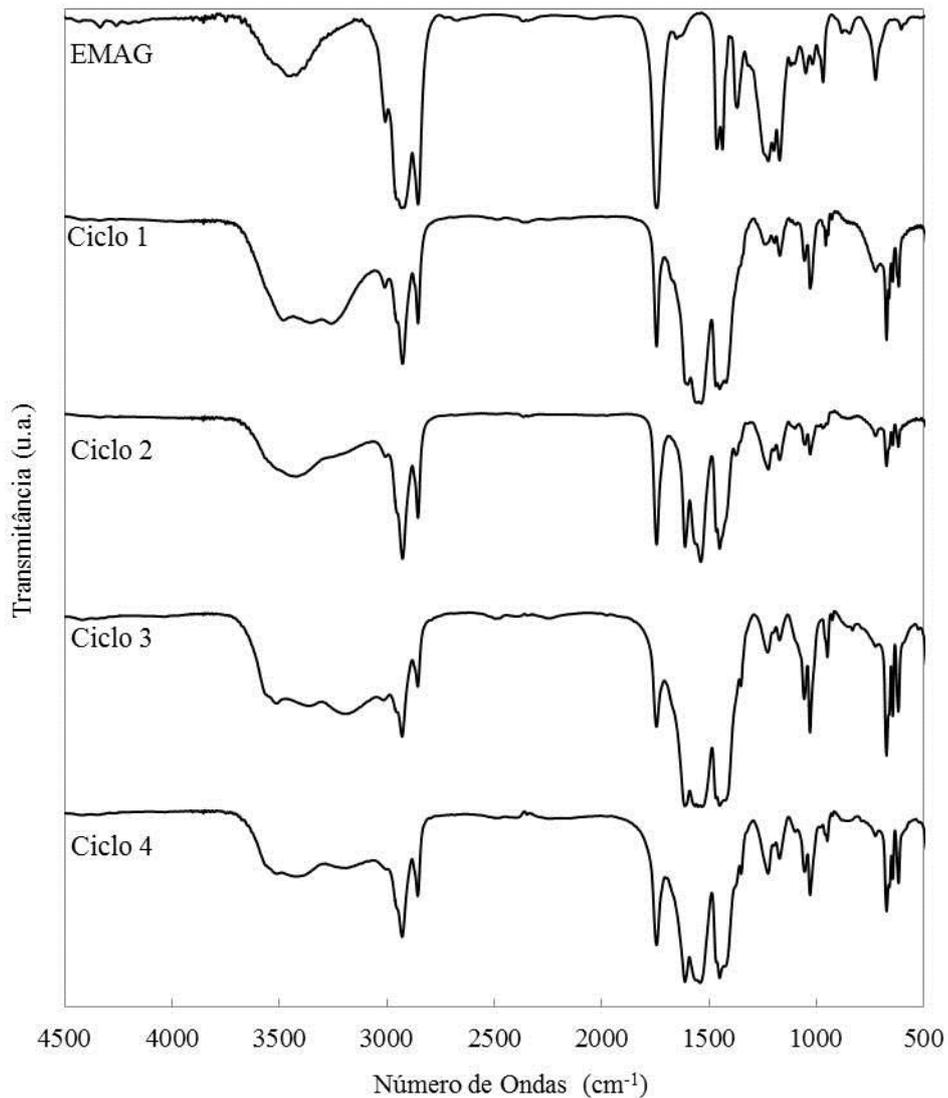


O CaO é descrito na literatura como um catalisador com decaimento da atividade catalítica em testes de reutilização para reação de transesterificação. Yin et al. relataram um declínio da produção de biodiesel em todos os ciclos de reação para CaO de casca de ovo de pato (YIN et al., 2016). Sirisonboonchai et al. apresentam o decréscimo de rendimento de EMAG em reuso para reação de transesterificação utilizando óleo residual e catalisador de concha de vieira (SIRISOMBOONCHAI et al., 2015). Zhao e companheiros também relataram um pouco de decaimento de produção de biodiesel no reuso com nano CaO comercial (ZHAO; QIU; STAGG-WILLIAMS, 2013).

A espectroscopia de infravermelho foi utilizada para determinar qualitativamente os grupos funcionais do EMAG produzido e na superfície do catalisador em cada ciclo de reuso, a fim de entender melhor o decaimento da atividade catalítica. A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho do biodiesel produzido no primeiro ciclo reacional e os espectros de infravermelho do catalisador após cada ciclo de reação. A banda na região de 3455 cm^{-1} pode ser observada devido à umidade do ar, pois foi utilizada a técnica do disco prensado. A banda de estiramento de C=O presente em 1743 cm^{-1} e a banda entre 1223 cm^{-1} e 1171 cm^{-1} referente à deformação axial C–O são representativas dos grupos éster envolvidos na reação. O estiramento assimétrico e simétrico do grupo metileno (CH_2), que compõe a cadeia de éster, é observado nas bandas 2927 cm^{-1} e 2854 cm^{-1} , respectivamente; perto deles está a banda de 3009 cm^{-1} (estiramento de $-\text{HC}=\text{CH}-$), que representa a concentração de insaturações no EMAG produzido. Em 1463 cm^{-1} e 724 cm^{-1} estão as bandas de deformação angular do grupo metileno.

As bandas no EMAG produzido referem-se a moléculas de éster e um pouco de umidade e estão de acordo com outros espectros de biodiesel relatados na literatura (CHAKRABORTY; BEPARI; BANERJEE, 2010; RIBEIRO et al., 2017).

Figura 20 - Espectros de FTIR do EMAG e do catalisador após cada ciclo.



Em relação aos espectros do catalisador, puderam-se observar as mesmas bandas mostradas no espectro do EMAG. Além disso, os espectros do catalisador após os ciclos apresentaram bandas de contaminantes como H₂O (há um aumento da banda de 3500 cm⁻¹) e CO₂ devido a uma forte banda entre 1540-1610 cm⁻¹ relativa ao ânion carboxilato, uma vez que o CO₂ pode se ligar à superfície do catalisador na forma de carbonato unidentado gerando essa estrutura (PHILIPP; FUJIMOTO, 1992). Esses contaminantes podem ter sido adsorvidos

entre ciclos ou durante o manuseio da amostra para análise. Esses resultados mostram que o decaimento da atividade catalítica pode estar associado a essa adsorção de contaminantes, além da perda de massa.

Considerando que o nível de lixiviação de íons metálicos de óxidos básicos em solução está inversamente associado à atividade catalítica no reuso, a espectroscopia de emissão atômica foi utilizada para analisar a lixiviação de CaO. Em três etapas de extração sucessivas, o conteúdo de cálcio foi igual a 34,04, 15,92 e 7,69 mg de cálcio / kg de EMAG, resultando em um conteúdo total de cálcio de 57,66 mg de cálcio / kg de EMAG. Esses resultados confirmam que o catalisador perdeu algumas espécies ativas durante o processo de interesterificação, que é um dos fatores que causam redução de atividade. Provavelmente, o EMAG precisa de uma etapa de purificação para atingir o limite da legislação, que é de 5 mg de cálcio + magnésio / kg de biodiesel (EN 14538). Além disso, esse valor é menor do que alguns relatados na literatura na reação de transesterificação, conforme Yoosuk et al. (456 mg de cálcio / L), Verziu et al. (325 mg de cálcio / kg) e Zhao et al. (178 a 875 mg de cálcio / kg) (VERZIU et al., 2011; YOOSUK; UDOMSAP; PUTTASAWAT, 2011; ZHAO; QIU; STAGG-WILLIAMS, 2013).

5 CONCLUSÃO

O uso do catalisador heterogêneo óxido de cálcio foi avaliado neste trabalho na reação de interesterificação de óleo de soja com acetato de metila. Para a obtenção do catalisador, carbonato de cálcio foi calcinado em diferentes temperaturas e os óxidos obtidos foram testados numa condição reacional. Uma técnica de hidratação-desidratação foi usada para obtenção de um catalisador nanocristalino. Por meio das caracterizações de difração de raios-X e análise termogravimétrica verificou-se que a partir da temperatura de 800 °C ocorre a completa transformação do carbonato em óxido e não houve diferença significativa na concentração de ésteres metílicos de ácidos graxos obtidos. Mediante outras caracterizações, comprovou-se a formação de nanopartículas de óxido de cálcio pelo método da hidratação-desidratação, mas não foi atingida grande área específica, como mencionado por outros autores na literatura, não causando aumento de rendimento na reação. A partir destes resultados, definiu-se o óxido de cálcio calcinado a 800 °C como o catalisador mais adequado.

O catalisador obtido na temperatura de 800 °C foi utilizado para estudo das variáveis reacionais, sendo que o aumento da temperatura, a maior razão molar de acetato de metila e o aumento da concentração de catalisador tiveram efeito positivo na concentração de EMAG. A melhor concentração de EMAG foi igual a 62,3 % em massa, obtida a 325°C, razão molar de óleo para acetato de metila de 1:40, 10% em massa de catalisador e 240 minutos. Tal condição foi utilizada para reuso do catalisador heterogêneo.

A cada ciclo reacional do reuso o catalisador apresentou diminuição da atividade catalítica, e foi provada por análise de FTIR a presença de moléculas de água e gás carbônico na superfície do catalisador, que não passou por processos de limpeza entre os ciclos. Foi comprovada também a lixiviação de partículas de CaO para o meio reacional, justificando assim a queda de atividade.

O óxido de cálcio foi ativo na reação de interesterificação com óleo de soja e acetato de metila, mas perdeu atividade durante seu reuso, por ter a superfície ativa bloqueada pela deposição de matéria orgânica e houve envenenamento dos sítios ativos por água e gás carbônico, uma vez que o CaO possui sensibilidade às condições do ambiente, mesmo durante curta exposição. A concentração de cálcio no produto ficou acima do limite estabelecido pela norma europeia, requerendo purificação.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, propõe-se as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo da reação com fontes mais baratas do precursor como calcário, conchas ou cascas de ovos;
- Uso de outra técnica para produção de um CaO nanocristalino com área específica mais elevada;
- Teste de CaO dopado ou suportado com outros materiais para reação de interesterificação para reduzir a lixiviação de cálcio;
- Estudo de formas de purificação do CaO lixiviado no produto.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, D. M. et al. Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel. **Catalysis Today**, v. 158, n. 1–2, p. 114–120, 2010.

ANG, G. T.; TAN, K. T.; LEE, K. T. Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 61–70, 2014.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: junho 2018.

ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276–297, 2014.

BAI, H. et al. Synthesis of porous CaO microsphere and its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 19, n. SUPPL. 3, p. s674–s677, dez. 2009.

BANKOVIĆ-ILIĆ, I. B. et al. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, n. January, p. 746–760, 2017.

BERGMANN, J. C. et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411–420, 2013.

BIODIESELBR. Por que fazemos biodiesel de soja. **BiodieselBR**, 2007. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/convidado/porque-fazemos-biodiesel-de-soja.htm>>. Acesso em: julho 2018.

BOEY, P. L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p. 15–22, 2011.

BRONDANI, L. N. **Modelagem cinética da produção de biodiesel em estado supercrítico com catalisador heterogêneo**. Santa Maria, RS: Universidade Federal de Santa Maria, 2018.

BRUWER, J. J. et al. Utilization of sunflower seed oil as a renewable fuel for diesel engines. **ASAE Publication**, v. 2, p. 385–390, 1981.

CALERO, J. et al. Development of a new biodiesel that integrates glycerol, by using CaO as heterogeneous catalyst, in the partial methanolysis of sunflower oil. **Fuel**, v. 122, p. 94–102, 2014.

CALERO, J. et al. An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1437–1452, 2015.

- CAMPANELLI, P.; BANCHERO, M.; MANNA, L. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. **Fuel**, v. 89, n. 12, p. 3675–3682, 2010.
- CASAS, A. et al. Effects of triacetin on biodiesel quality. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 8, p. 4481–4489, 2010.
- CASAS, A.; RAMOS, M. J.; PÉREZ, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 5, p. 1702–1709, 2011.
- CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; DE CASTILHOS, F. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. **Fuel**, v. 212, n. July 2017, p. 101–107, 2018.
- CHAKRABORTY, R.; BEPARI, S.; BANERJEE, A. Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 798–805, 2010.
- CHAVANNE, G. **Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants**. BE 422.877A, 31 Agosto 1937.
- CHO, Y. B.; SEO, G.; CHANG, D. R. Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 10, p. 1252–1258, 2009.
- CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 9, p. 4378–4399, 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**, v. 269, p. 35–43, 2015.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 1, p. 14–34, 2009.
- DONÁ, G. et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 605–610, 2013.
- EMBRAPA ALGODÃO. **Oleaginosas e seus Óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel**. Campina Grande: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Centro Nacional de Pesquisa de Algodão, 2008. ISBN 0103-0205.
- GHIASI, M.; MALEKZADEH, A. Synthesis of CaCO₃ nanoparticles via citrate method and sequential preparation of CaO and Ca(OH)₂ nanoparticles. **Crystal Research and Technology**, v. 47, n. 4, p. 471–478, 2012.
- GOEMBIRA, F.; SAKA, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl

- acetate. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 47–52, 2013.
- GRANADOS, M. L. et al. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, n. 3, p. 317–326, 2007.
- HARTMAN, L.; LAGO, R. C. A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory Practice**, v. 22, n. January, p. 475–476,494, 1973.
- KESIC, Z. et al. Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: A review. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 22, n. 4, p. 391–408, 2016.
- KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.
- KOUZU, M. et al. Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 334, n. 1–2, p. 357–365, 2008a.
- KOUZU, M. et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2798–2806, 2008b.
- KOUZU, M. et al. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1–2, p. 94–99, 2009.
- KOUZU, M.; HIDAKA, J. Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review. **Fuel**, v. 93, p. 1–12, 2012.
- LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216–221, 2008.
- LOURINHO, G.; BRITO, P. Advanced biodiesel production technologies: novel developments. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 14, n. 2, p. 287–316, 2015.
- MADDIKERI, G. L.; PANDIT, A. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted interesterification of waste cooking oil and methyl acetate for biodiesel and triacetin production. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 241–249, 2013.
- MARINKOVIĆ, D. M. et al. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, p. 1387–1408, 2016.
- MARX, S. Glycerol-free biodiesel production through transesterification: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 151, p. 139–147, 2016.
- MEHER, L. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, n. 3, p. 248–268, 2006.

OLIVEIRA, F. C. DE; COELHO, S. T. History , evolution , and environmental impact of biodiesel in Brazil : A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. July 2015, p. 0–1, 2016.

PHILIPP, R.; FUJIMOTO, K. FTIR spectroscopic study of carbon dioxide adsorption/desorption on magnesia/calcium oxide catalysts. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 22, p. 9035–9038, out. 1992.

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

PRADOS, C. P. et al. Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di- and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel. **Fuel**, v. 96, p. 476–481, 2012.

RAMOS, L. P. et al. Applications of Heterogeneous Catalysts in the Production of Biodiesel by Esterification and Transesterification. In: **Bioenergy Research: Advances and Applications**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 255–276.

REDDY, C. et al. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 3, p. 1310–1314, 2006.

REFAAT, A. A. Biodiesel production using solid metal oxide catalysts. **International Journal of Environmental Science & Technology**, v. 8, n. 1, p. 203–221, 1 dez. 2011.

RIBEIRO, J. DOS S. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. **Fuel**, v. 200, p. 499–505, 2017.

SAKA, S.; ISAYAMA, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. **Fuel**, v. 88, n. 7, p. 1307–1313, 2009.

SARIN, A. **Biodiesel - Production and Propertiers**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2012.

SCHERER SIMÕES, S. **Produção catalítica de biodiesel de soja sem glicerol**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

SEMWAL, S. et al. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151–2161, 2011.

SERIO, M. DI et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy Fuels**, v. 22, n. 9, p. 207–217, 2008.

SIRISOMBOONCHAI, S. et al. Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 95, p. 242–247, 2015.

SOARES DIAS, A. P. et al. Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO). **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 94–

100, 2013.

SUSTERE, Z.; MURNIEKS, R.; KAMPARS, V. Chemical interesterification of rapeseed oil with methyl, ethyl, propyl and isopropyl acetates and fuel properties of obtained mixtures. **Fuel Processing Technology**, v. 149, p. 320–325, 2016.

TAN, K. T.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 965–969, 2010.

USAI, E. M. et al. Simultaneous enzymatic synthesis of FAME and triacetyl glycerol from triglycerides and methyl acetate. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 20, p. 7707–7712, 2010.

USEDA, A. A. **Produção de biodiesel por interesterificação química do óleo de soja com acetato de metila utilizando materiais lamelares em catalise heterogênea.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2015.

VELJKOVIĆ, V. B. et al. Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. **Fuel**, v. 88, n. 9, p. 1554–1562, 2009.

VERZIU, M. et al. Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts. **Catalysis Today**, v. 167, n. 1, p. 64–70, 2011.

VISIOLI, L. J. et al. Esters production in continuous reactor from macauba pulp oil using methyl acetate in pressurized conditions. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 140, n. April, p. 238–247, 2018.

VUJICIC, D. et al. Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2054–2061, 2010.

XU, Y.; DU, W.; LIU, D. Study on the kinetics of enzymatic interesterification of triglycerides for biodiesel production with methyl acetate as the acyl acceptor. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 32, n. 5–6, p. 241–245, mar. 2005.

YANG, J. et al. Steam reforming of biomass tar over calcined egg shell supported catalysts for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 16, p. 6699–6705, 2016.

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

YOOSUK, B. et al. Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, n. 1, p. 135–141, 2010.

YOOSUK, B.; UDOMSAP, P.; PUTTASAWAT, B. Hydration-dehydration technique for property and activity improvement of calcined natural dolomite in heterogeneous biodiesel production: Structural transformation aspect. **Applied Catalysis A: General**, v. 395, n. 1–2, p. 87–94, 2011.

ZHAO, L.; QIU, Z.; STAGG-WILLIAMS, S. M. Transesterification of canola oil catalyzed by nanopowder calcium oxide. **Fuel Processing Technology**, v. 114, p. 154–162, 2013.

ZHU, H. et al. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, n. 5, p. 391–396, 2006.