

Aplicação do CaO oriundo da casca de ovo de galinha para a produção de biodiesel: uma revisão

Application of the CaO from chicken Eggshell to produce biodiesel: a review

Luciene da Silva Castro*¹ e Audrei Giménez Barañano²

*Autor para correspondência: lucienecastro@hotmail.com

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Avenida Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Rural, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Alto Universitário, s/n, CEP 29500-000, Alegre, ES, Brasil.

Recebido em: 26/09/2018. Aceito em: 12/11/2018. Publicado em: 21/12/2018.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22407/1984-5693.2018.v10.p.182-204>

RESUMO

Neste artigo é revisada a síntese do CaO derivado de cascas de ovos, sua aplicação na síntese do biodiesel, e a caracterização do biodiesel e os seus desafios de uso. Esse estudo pode ajudar aos pesquisadores aprimorar ainda mais os estudos existentes, a fim de tornar a utilização do CaO sintetizado de cascas de ovos viável industrialmente, uma vez que é renovável, sustentável e tem se mostrado eficiente e promissor para produção de biodiesel.

Palavras – chave: casca de ovo, catalisador, biodiesel.

ABSTRACT

This paper reviews the synthesis of CaO derived from eggshells, its application in the synthesis of biodiesel, and the characterization of biodiesel and its challenges of use. This study may help researchers further enhance existing studies in order to make the use of CaO synthesized from eggshells industrially viable as it is renewable, sustainable and has proven to be efficient and promising for biodiesel production.

Keywords: eggshell, catalyst, biodiesel.

INTRODUÇÃO

O biodiesel é um combustível proveniente de óleo vegetal ou de gordura animal (KIRUBAKARAN & SELVAN, 2018a). Esse combustível é constituído de uma mistura de ésteres de ácidos graxos (KNOTHE & STEIDLEY, 2018). A transesterificação, conhecida como alcoólise, é o método mais utilizado para a produção de biodiesel (AMBAT *et al.*, 2018). Esse método consiste em uma reação entre o óleo ou gordura e o álcool na presença de um catalisador, formando ésteres (biodiesel) e glicerina (KESKIN, 2018).

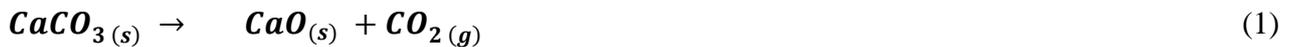
Os catalisadores utilizados na transesterificação podem ser classificados como homogêneos e heterogêneos (RAHIMI *et al.*, 2017). Os catalisadores homogêneos são mais utilizados na transesterificação (ÇAKIRCA *et al.*, 2018) devido à elevada atividade catalítica e ao baixo custo. No entanto, requerem lavagem do biodiesel para eliminar os subprodutos como os sabões, a glicerina e os restos do próprio catalisador (BADNORE *et al.*, 2018). O descarte das águas residuais geradas nessa etapa de purificação tem aumentado o custo do processo de produção de biodiesel, pois é necessário tratamento dos efluentes gerados (ÇAKIRCA *et al.*, 2018). Além disso, os catalisadores homogêneos não podem ser recuperados e nem reutilizados com facilidade, já que são solúveis no meio reacional, e ainda há dificuldade na separação entre os catalisadores e os produtos, necessitando de vários equipamentos para a purificação do biodiesel, representando um alto custo para o processo (ESSAMLALI *et al.*, 2018). Diante dessas dificuldades surgiram os estudos dos catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. Os catalisadores heterogêneos podem ser regenerados e reutilizados com maior facilidade, uma vez que geralmente são sólidos em um meio reacional líquido, assim tem maior facilidade de separação dos produtos, por consequência eliminam parcial ou totalmente as etapas de lavagem, podendo reduzir o custo final de produção (ZABETI *et al.*, 2009); (AVHAD *et al.*, 2018). No entanto, os catalisadores heterogêneos apresentam desvantagens como a desativação devido ao envenenamento e a lixiviação (MARINKOVIĆ *et al.*, 2016).

Entre os catalisadores heterogêneos, o óxido de cálcio (CaO) tem sido investigado para a produção de biodiesel (KHEMTHONG *et al.*, 2012); (TANG *et al.*, 2018), devido ao baixo custo, à facilidade de preparação, à disponibilidade e por ser não corrosivo (BANKOVIĆ-ILIĆ *et al.*, 2017), além disso, apresenta uma elevada resistência básica e causa menos impactos ambientais (ZABETI *et al.*, 2009). Este catalisador é frequentemente usado devido à longa vida útil, à elevada atividade catalítica e requer apenas condições moderadas para reação (MATH *et al.*, 2010). O CaO pode ser obtido a partir da calcita (WANG *et al.*, 2014) e dos resíduos tais como casca de ovo de galinha, casca de ovo de avestruz, casca de ovo de pato, conchas de vieira, conchas de ostra, concha de mexilhão, concha de caracol e ossos de galinhas (SYAZWANI *et al.*, 2017). Há diversos trabalhos na literatura sobre o CaO derivado da casca de ovo de galinha como catalisador na produção de biodiesel (WEI *et al.*, 2009), (SHARMA *et al.*, 2010), (VIRIYA-EMPIKUL *et al.*, 2010), (KHEMTHONG *et al.*, 2012), (BUASRI, *et al.*, 2013), (JAZIE *et al.*, 2013), (NAVAJAS *et al.*, 2013), (CORREIA *et al.*, 2014), (CUACA *et al.*, 2014), (NIJU *et al.*, 2014), (CHAVAN *et al.*, 2015), (MAJHI & RAY, 2015) (TAN *et al.*, 2014), (GOLI & SAHU, 2018).

De acordo com a Associação Brasileira de Proteína Animal (ABPA, 2016), estima-se que 240 mil toneladas de casca de ovo foram geradas em 2015, no Brasil. A indústria de processamento de ovos gera uma quantidade expressiva desse resíduo, que é geralmente descartado em aterro sanitário sem nenhum tratamento (TSAI *et al.*, 2008).

A casca de ovo é um resíduo orgânico ainda pouco valorizado, uma matéria – prima natural, abundante, não tóxica e que apresenta elevado potencial econômico. Esse resíduo é rico em CaCO_3 , sendo uma excelente fonte alternativa deste composto (OLIVEIRA *et al.*, 2013). O uso do carbonato de cálcio oriundo da casca de ovos é uma maneira de minimizar os impactos causados pela exploração das reservas naturais de rocha calcária (OLIVEIRA *et al.*, 2009). Além disso, evitaria a disposição de quantidade significativa de carbonato de cálcio em aterro sanitário (LACA *et al.*, 2017), elimina custo da disposição desse resíduo e obtém carbonato de cálcio de excelente qualidade, pois a casca de ovo não apresenta elementos tóxicos, nem óxidos de ferro e nem alumínio, que podem reduzir área superficial do material (WITOON, 2011). O uso da casca de ovo como precursor do catalisador CaO, é uma alternativa de uso e forma de agregar valor a esse resíduo.

O processo de calcinação consiste em um tratamento térmico em elevada temperatura, onde ocorre a conversão do carbonato de cálcio, componente pouco ativo, em óxido de cálcio, conforme equação (1) (AL-GHOUTI & SALIH, 2018).



O presente artigo teve objetivo realizar uma revisão sobre os estudos desenvolvidos para produção de biodiesel utilizando casca de ovos de galinha como catalisador heterogêneo. Neste estudo foi enfatizada a síntese direta e modificada do CaO puro e do CaO impregnado, e também abordadas as matérias primas utilizadas, a síntese de biodiesel e suas caracterizações e os desafios de uso do CaO.

MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE CÁLCIO

Descrição da obtenção do CaO puro derivado da casca de ovo

O processo de obtenção do óxido de cálcio da casca (Figura 1) se inicia com a etapa de lavagem das cascas de ovos. Essa etapa é responsável pela remoção das impurezas e da membrana presente na casca de ovo (WEI *et al.*, 2009). A lavagem pode ser realizada com água destilada, água deionizada ou água da torneira (MAJHI & RAY, 2015); (ROCHAT *et al.*, 2017);(GOLI & SAHU, 2018).

Após a lavagem, as cascas de ovos são secas em estufas para remover o excesso de água (TAN *et al.*, 2015). Na maioria dos estudos, a temperatura de secagem foi de 100 °C utilizada por Wei *et al.* (2009), (NAVAJAS *et al.*, 2013), Correia *et al.* (2014), (EL-GENDY *et al.*, 2015), (TAN *et al.*, 2015), (NGADI *et al.*, 2016), Renita *et al.* (2016), Roschat *et al.* (2017) e Goli & Sahu (2018), mas também utilizaram uma temperatura de 105 °C por Sharma *et al.* (2010), Jazie *et al.* (2013) e Niju *et al.* (2014), de 110 °C por Chavan *et al.* (2015) e Asri *et al.* (2017) e de 120 °C por Kirubakaran *et al.* (2018). Majhi & Ray (2015) e Rashid *et al.*, (2015) escolheram realizar a secagem das cascas de ovos à temperatura ambiente e expostas ao sol. O tempo de secagem geralmente foi de 24 h utilizado por Wei *et al.* (2009), Sharma *et al.* (2010), Navajas *et al.* (2013), Jazie *et al.* (2013), Niju *et al.* (2014), Chavan *et al.* (2015), Tan *et al.* (2015), Renita *et al.* (2016), Ngadi *et al.* (2016) e Asri *et al.* (2017). O maior tempo de secagem relatado foi de 48 h por Majhi & Ray, (2015), no entanto Roschat *et al.* (2017) conseguiram reduzir esse tempo para 6h. Correia *et al.* (2014) e El-Gendy *et al.* (2015) relataram que um tempo apenas 2 h foi suficiente para remover a umidade presente na amostra.

Posteriormente, as cascas de ovos secas foram trituradas que pode ser realizada com almofariz e pistilo por Sharma *et al.* (2010), Tan *et al.* (2015) e Goli & Sahu (2018), moinho de corte por Navajas *et al.* (2013) e liquidificador por Piker *et al.* (2016) e Pandit & Fulekar (2017).

Após a trituração, as cascas de ovos em forma de pó fino são peneiradas. A granulometria das partículas da amostra variaram desde escala micrométricas até milimétricas (NGADI *et al.*, 2016);(GOLI & SAHU, 2018); (EL-GENDY *et al.*, 2015) e (MAJHI & RAY, 2015).

A calcinação é a última etapa da síntese do CaO, geralmente realizada em forno mufla. A temperatura e tempo de calcinação para obtenção variou de 200 até 1100 °C e de 0,5h até 8h, sendo que 900°C e 2h foram mais utilizados (SHARMA *et al.*, 2010); (NAVAJAS *et al.*, 2013); (CORREIA *et al.*, 2014); (CUACA *et al.*, 2014); (NGADI *et al.*, 2016). Todavia El Gendy *et al.*, (2015) assim como Vyria-Empikul *et al.*, (2012) definiram 800°C como temperatura ideal para obtenção do CaO, em virtude do tempo de preparação e do consumo de energia.

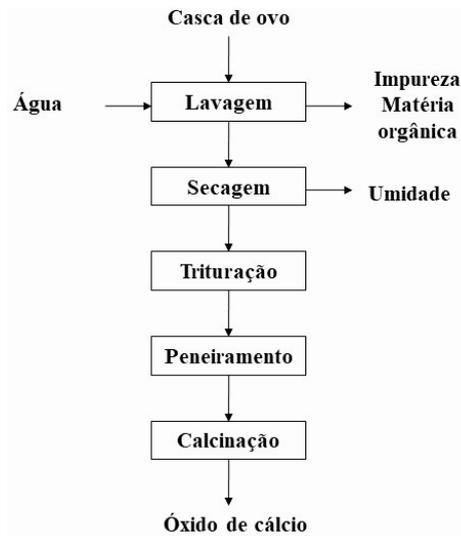


Figura 1. Fluxograma de obtenção de CaO da casca de ovo. Fonte: Autor.

A calcinação é uma etapa que se deve ter maior atenção, pois um tempo curto e baixa temperatura provocam a formação incompleta da fase ativa do CaO, evidenciada a partir da coloração da amostra branca (calcinação completa) e preta (calcinação incompleta), enquanto longo tempo e alta temperatura provocam a sinterização das partículas de CaO (VIRIYA-EMPIKUL *et al.*, 2012).

A Tabela 1 mostra as descrições da preparação do CaO da casca de ovo, material usado na etapa de lavagem, condições de secagem, equipamento da trituração e suas condições de operação, tamanho da partícula e condições de calcinação.

Tabela 1. Descrição da síntese de CaO da casca do ovo.

Lavagem	Secagem	Trituração	Calcinação	Referência
Água deionizada	$T_s = 100^\circ\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	**	$T_c = 200-1000^\circ\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$	(WEI <i>et al.</i> , 2009)
Água torneira e água destilada **	$T_s = 105^\circ\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$ **	Equipamento: Almofariz de ágata e pistilo **	$T_c = 900^\circ\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$ $T_c = 700 - 1000^\circ\text{C}$ $t_c = 0,5-8\text{h}$ $T_{c\text{decimo}} = 800^\circ\text{C}$ $t_c = 2-4\text{h}$	(SHARMA <i>et al.</i> , 2010) (VIRIYA-EMPIKUL <i>et al.</i> , 2012)
**	**	**	$T_c = 800^\circ\text{C}$ $t_c = 4\text{h}$	(KHEMTHONG <i>et al.</i> , 2012)
**	**	P = 100 - 200 mesh	$T_c = 600 - 900^\circ\text{C}$ $t_c = 4\text{h}$	(BUASRI <i>et al.</i> , 2013)
Água destilada	$T_s = 100^\circ\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	Equipamento: Moinho de corte	$T_c = 900^\circ\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$	(NAVAJAS <i>et al.</i> , 2013)
Água torneira e água destilada	$T_s = 105^\circ\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	**	$T_c = 200^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$	(JAZIE <i>et al.</i> , 2013)
Água morna	$T_s = 100^\circ\text{C}$ $t_s = 2\text{h}$	**	$T_c = 900^\circ\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$	(CORREIA <i>et al.</i> , 2014)
**	**	**	$T_c = 900^\circ\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$	(CUACA <i>et al.</i> , 2014)
Água da torneira e água destilada	$T_s = 105^\circ\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$ $T_s = 110^\circ\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	**	$T_c = 900^\circ\text{C}$ $t_c = 2,5\text{h}$	(NIJU <i>et al.</i> , 2014) (CHAVAN <i>et al.</i> , 2015)
**	**	Equipamento: Moinho $\gamma = 340\text{rpm}$ $t_{\text{rot}} = 8\text{min.}$ $P = <0,07\text{mm}$	** $T_c = 400 - 1100^\circ\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$	(EL GENDY <i>et al.</i> 2015)
Água da torneira	$T_s = 100^\circ\text{C}$ $t_s = 2\text{h}$	**	**	
Água da torneira	$T_s = \text{ambiente (sol)}$ $t_s = 48 - 50\text{h}$	P = 0,074 mm - 0,174 mm	$T_c = 750 - 950^\circ\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$	(MAJHI E RAY, 2015)

**Não há relato

Tabela 1. Descrição da síntese de CaO da casca do ovo (conclusão).

Lavagem	Secagem	Trituração	Calcinação	Referência
Água da torneira e água deionizada	$T_s = \text{ambiente (sol)}$	**	$T_c = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 1\text{h}$, 2h , 3h , 4h , 5h	(RASHID, <i>et al.</i> , 2015)
Água destilada **	$T_s = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$ **	Almofariz e pistilo $P = <0,5\text{ mm}$ Equipamento: Liqueificador $t_m = 5\text{ min.}$ **	$T_c = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 4\text{h}$ $T_c = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 3\text{h}$	(TAN <i>et al.</i> , 2015) (PIKER <i>et al.</i> , 2016)
Água deionizada	$T_s = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	**	$T_c = 700 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 2,3\text{h} - 4\text{ h.}$	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)
Água da torneira e água destilada	$T_s = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	$P = 250\text{ }\mu\text{m}$	$T_c = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 2\text{h}$	(NGADI <i>et al.</i> , 2016)
Água morna	$T_s = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	$P = 100\text{ mesh} - 200\text{ mesh}$	$900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 4\text{h}$	(ASRI <i>et al.</i> , 2017)
Água da torneira morna	$T_s = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	Liqueificador $60\text{ }\mu\text{m}$	$T_c = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 3\text{h}$	(PANDIT & FULEKAR, 2017)
Água deionizada	$T_s = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 6\text{h}$	**	**	(ROSCHAT <i>et al.</i> , 2017a)
Água da torneira e água destilada	$T_s = \text{Ambiente}$	Equipamento: Moedor doméstico	$T_c = 450\text{ }^{\circ}\text{C} - 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 4 - 6\text{ h}$	(HASSAN & LAKKIMSETTY, 2018)
Água destilada **	$T_s = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$ $T_s = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = **$	Equipamento: Almofariz e pistilo $P = 125\text{ }\mu\text{m}$ **	$T_c = 500 - 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 3\text{h}$ $T_c = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = **$	(GOLI & SAHU, 2018) (KIRUBAKARAN <i>et al.</i> , 2018)

**Não há relato

Descrição da obtenção do CaO derivado da casca de ovo modificado

Niju *et al.* (2014) e Pandit & Fulekar (2017) desenvolveram CaO altamente ativo através de calcinação, hidratação e desidratação. Neste método, o CaO é hidratado em água através de um refluxo, formando hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). O $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é então calcinado, sendo convertido a CaO. As condições de preparação do CaO estão descritas na Tabela 1 e as condições de modificações do CaO estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de modificações do CaO.

Refluxo	Secagem	Calcinação	Referência
Água	$T_s = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	$T_c = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 3\text{h}$	(NIJU <i>et al.</i> , 2014)
Água	$T_s = 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_s = 24\text{h}$	$T_c = 870\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_c = 3\text{h}$	(PANDIT & FULEKAR, 2017)

T_s é a temperatura de secagem e t_s é o tempo de secagem.

Descrição da obtenção do CaO derivado da casca de ovo impregnado

A Tabela 3 apresenta as condições de síntese de CaO derivado da casca de ovo impregnado. Chen *et al.* (2015) impregnaram diferentes concentrações de óxido de silício (SiO_2) em CaO derivado da casca de ovo. O silicato de sódio (Na_2SiO_3) foi o precursor para obtenção do SiO_2 . Após a impregnação, o silicato de sódio impregnado em hidróxido de cálcio (CaO reagiu com água presente na solução de silicato de sódio, foi seco e calcinado, onde ocorreu a transformação em SiO_2/CaO .



Joshi *et al.* (2015) sintetizaram óxido de zinco (ZnO), óxido de manganês (MnO₂), óxido de ferro II (Fe₂O₃) e óxido de alumínio em CaO de casca de ovo (Al₂O₃). O nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂), o nitrato de manganês (Mn(NO₃)₂), o nitrato de ferro (Fe(NO₃)₂) e o nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃) foram utilizados como precursores dos óxidos metálicos.

Tabela 3. Condições de síntese de CaO derivado da casca de ovo impregnado.

Catalisador	Proporção	Método	Secagem	Calcinação	Referência
SiO ₂ em CaO	0 M, 0,2 M, 0,4, 0,6 1 M Na ₂ SiO ₃ em 5g CaO	Impregnação v _i = 500 rpm t _i = 4h	T _s =100 ° C t _s = 24h	T _c = 800 °C - 1000°C t _c = 4h	(CHEN <i>et al.</i> , 2015)
ZnO-CaO				T _c = 500 °C, 700 °C	(JOSHI <i>et al.</i> , 2015)
MnO ₂ -CaO	3% Nitrato	Impregnação	T _s = 120°C t _s = 4h	900 °C t _c = 4 h	
Fe ₂ O ₃ -CaO	metálico				
Al ₂ O ₃ -CaO					

v_i é a velocidade de impregnação, t_i é o tempo de impregnação, T_c é a temperatura de calcinação e t_c é o tempo de calcinação.

ESTUDO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO CaO DE CASCA DE OVO

O método de transesterificação foi o mais utilizado para produção de biodiesel nos trabalhos abordados neste estudo. Este método requer uma matéria-prima (óleo ou gordura), um álcool e um catalisador.

Matéria-prima

A escolha da matéria-prima é um fator chave para a produção de biodiesel, pois influencia no custo de produção, no rendimento, na composição e na pureza do biodiesel (AMBAT *et al.*, 2018). A matéria-prima é classificada como óleo vegetal comestível, óleos vegetal não comestível, óleo reciclado e gordura animal.

Os óleos vegetais comestíveis como o óleo de soja foi utilizado por Wei *et al.* (2009), Majhi & Ray (2015), Piker *et al.* (2016) e Goli & Sahu (2018), o óleo de girassol por Correia *et al.* (2014) e Renita *et al.* (2016), o óleo de canola por Jazie *et al.* (2013), oleína de palma por Viriya-Empikul *et al.* (2012), o óleo de mostarda por Jazie *et al.* (2013), óleo de palma por Khemthong *et al.* (2012), Buasri *et al.* (2013), Chen *et al.* (2015), Ngadi *et al.* (2016) e Renita *et al.* (2016), óleo de coco Renita *et al.* (2016) foram estudados para a produção de biodiesel usando CaO derivado da casca de ovo.

Atualmente somente o óleo de pinhão manso por Chavan *et al.* (2015) e Joshi *et al.* (2015), o óleo de seringueira por Roschat *et al.* (2017), o óleo de *karanja* por Sharma *et al.* (2010) e Joshi *et al.* (2015) foram óleos vegetais não comestíveis testados e entre as gorduras animais foram utilizados o sebo bovino e a gordura de frango por Cuaca *et al.* (2014) e Kirubakaran & Selvan, (2018b) como matéria-prima para síntese do biodiesel, utilizando como catalisador CaO de casca de ovo.

O óleo de fritura é a matéria-prima mais utilizada nos trabalhos abordados neste artigo (NAVAJAS *et al.*, 2013); (NIJU *et al.*, 2014); (RASHID *et al.*, 2015); (TAN *et al.*, 2015); (ASRI *et al.*, 2017). O uso do óleo de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel é uma excelente alternativa na destinação desse resíduo, já que o mesmo é gerado em elevada quantidade, principalmente nos restaurantes e nas lanchonetes, uma vez que esse resíduo pode causar graves impactos ambientais (SAHAR *et al.*, 2018).

Recentemente foi utilizada a biomassa de microalgas como matéria-prima para produção de biodiesel com catalisador CaO de casca de ovo (PANDIT & FULEKAR, 2017).

Processos de produção do biodiesel

A matéria-prima para produção de biodiesel não pode conter mais do que 0,5% (m/m) de acidez (SERIO *et al.*, 2008). O excesso de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima leva a formação de sabões e ainda pode promover a desativação do catalisador básico (ATADASHI *et al.*, 2011), nesse caso, para alcançar a qualidade desejada, é necessário um pré-tratamento conhecido como esterificação. O óleo de *karanja*, o óleo de pinhão, o óleo de fritura, o sebo bovino, a gordura de frango, o óleo de coco e o óleo de girassol requereram esterificação devido ao elevado índice de acidez na matéria prima (SHARMA *et al.*, 2010); (NAVAJAS *et al.*, 2013); (CUACA *et al.*, 2014); (CHAVAN *et al.*, 2015); (TAN *et al.*, 2015); (RENITA *et al.*, 2016); (KIRUBAKARAN & SELVAN, 2018b).

O processo de transesterificação foi realizado em um reator em batelada foi mais utilizado, composto por um balão de três bocas, no qual é acoplado um termômetro para realizar o controle da temperatura, um condensador de refluxo para que o metanol evaporado volte para o reator e um agitador mecânico ou magnético para promover uma mistura homogênea entre o metanol, catalisador e óleo ou gordura (GOLI & SAHU, 2018), conforme Figura 2.

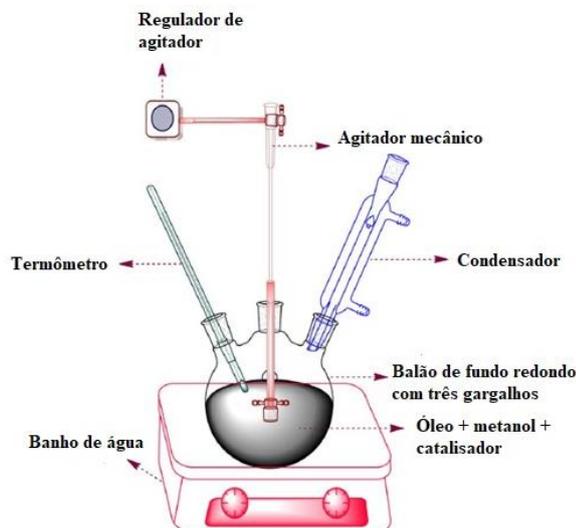


Figura 2. Conjunto experimental de transesterificação utilizando CaO da casca de ovo.
Fonte: Adaptado (NIJU *et al.*, 2014).

A metodologia da ordem da adição dos reagentes ao reator não é tão clara na literatura. O óleo ou gordura é aquecido no reator até a temperatura desejada. Quando a temperatura desejada é alcançada, é adicionada a solução de metanol e catalisador. A mistura (óleo, catalisador e metanol) é agitada até o tempo desejado para reação final (GUPTA & RATHOD, 2018). As reações foram realizadas para obter um rendimento máximo de biodiesel variando as condições operacionais como o tempo, a temperatura, a quantidade de catalisador, a razão molar do metanol:óleo e intensidade de agitação.

Após a conclusão da reação, a mistura reacional obtida é removida do reator. A separação de fase entre o biodiesel e a glicerina geralmente é realizada por centrifugação. O biodiesel com excesso de metanol fica na parte superior enquanto a glicerina juntamente com o catalisador fica na parte inferior. Após a centrifugação, Jazie *et al.* (2013), Correia *et al.* (2014), Goli & Sahu (2018) e Kirubakaran & Selvan (2018b) optaram deixar o biodiesel rico em metanol em decantação em funil, para ocorrer a decantação da glicerina remanescente.

Após a separação de fases, o biodiesel com excesso de metanol é levado ao rotaevaporador, onde remove-se o excesso de metanol (CORREIA *et al.*, 2014).

A quantificação do biodiesel é realizada por Cromatografia Gasosa por Viriya-Empikul *et al.*, (2012), Khemthong *et al.* (2012), Buasri *et al.* (2013), Correia *et al.* (2014), Cuaca *et al.* (2014), Tan *et al.* (2015), Ngadi *et al.* (2016), Asri *et al.* (2017), Rashid *et al.* (2017), Goli & Sahu (2018), Chen *et al.* (2015) e Joshi *et al.* (2015), por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio por Wei *et al.*, (2009), Niju *et al.* (2014), Roschat *et al.* (2017), Kirubakaran & Selvan (2018b) e Pandit & Fulekar (2017), por Ressonância Magnética Nuclear de Transformada de Fourier de Hidrogênio por Sharma *et al.* (2010), Chavan *et al.* (2015), por Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier realizada por Jazie *et al.* (2013) e Majhi & Ray (2015) e por Cromatografia de Permeação a Gel realizada por Navajas *et al.* (2013). A técnica de quantificação de biodiesel mais utilizada nesse estudo foi a Cromatografia Gasosa (VIRIYA-EMPIKUL *et al.*, 2012); (KHEMTHONG *et al.*, 2012); (BUASRI *et al.*, 2013); (CORREIA *et al.*, 2014); (CUACA *et al.*, 2014); (TAN *et al.*, 2015); (NGADI *et al.*, 2016); (ASRI *et al.*, 2017); (RASHID *et al.*, 2017); (GOLI & SAHU, 2018); (CHEN *et al.*, 2015); (JOSHI *et al.*, 2015).

A Tabela 4 mostra resumidamente os estudos sobre a produção de biodiesel usando CaO da casca de ovo como catalisador, a matéria-prima utilizada, o pré-tratamento da matéria-prima, as condições reacionais, o rendimento de biodiesel, a purificação do biodiesel e as técnicas utilizadas na quantificação do teor de biodiesel. A Tabela 5 apresenta, resumidamente, os estudos sobre a produção de biodiesel usando CaO da casca de ovo modificado como catalisador, como a matéria-prima utilizada, pré-tratamento da matéria-prima, as condições reacionais, o rendimento de biodiesel, a purificação do biodiesel e as técnicas utilizadas na quantificação do teor de biodiesel. Na tabela 6 estão, resumidamente, estudos sobre a produção de biodiesel usando CaO da casca de ovo impregnado como catalisador.

O estudo pioneiro na utilização de óxido cálcio a partir da casca de ovo como catalisador na transesterificação metílica foi realizado por WEI *et al.*, (2009), que utilizaram o óleo de soja como matéria-prima para síntese do biodiesel.

A temperatura de reação variou entre 25 °C e 70°C, sendo que a 65°C foi a temperatura mais utilizada Sharma *et al.* (2010), Buasri *et al.* (2013), Niju *et al.* (2014), Chavan *et al.* (2015), Majhi & Ray (2015), Tan *et al.* (2015), Ngadi *et al.*, (2016), Asri *et al.*, (2017) e Rashid *et al.*, (2017).

A quantidade de catalisador utilizada variou de 1,5% massa catalisador/massa de óleo (m/m) e 20% (m/m). Tan *et al.*, (2015) e Buasri *et al.*, (2013) usaram uma massa de 1,5% (m/m) e 20% (m/m), respectivamente e alcançaram um rendimento 95% e 94% respectivamente, contradizendo a Wei *et al.*, (2009), que afirmaram que uso de 10% (massa catalisador/massa de óleo) houve a formação de lama muito viscosa, que dificultava agitação da mistura, sendo necessária uma demanda maior de energia para promover uma agitação adequada. A quantidade de catalisador mais utilizado foi de 3% (m/m) por Wei *et al.* (2009), Jazie *et al.* (2013), Jazie *et al.* (2012), Cuaca *et al.* (2014), Niju *et al.* (2014) e Rashid *et al.* (2017).

A razão molar metanol: óleo utilizada foi de 6:1 até 30:1, mas a 9:1 é a mais utilizada por Wei *et al.* (2009), Buasri *et al.* (2013), Jazie *et al.* (2013), Jazie *et al.* (2012); Correia *et al.*, (2014), Cuaca *et al.* (2014), Niju *et al.* (2014) e Chen *et al.* (2015).

Outra variável importante para produção de biodiesel é o tempo de reação. O tempo de reação foi de 4 min até 11h. O menor tempo de reação foi quando utilizou a produção de biodiesel por micro-ondas invés do aquecimento convencional alcançaram um rendimento de 96,7% enquanto o maior tempo quando Piker *et al.* (2016) realizou a reação de transesterificação a temperatura ambiente e alcançaram um rendimento de 97%. O tempo de reação de 3h foi mais utilizado por Wei *et al.* (2009), Jazie *et al.* (2013), Jazie *et al.* (2012), Correia *et al.* (2014), Niju *et al.* (2014), Majhi & Ray (2015), Ngadi *et al.* (2016), Rashid *et al.* (2017), Roschat *et al.* (2017) e Goli & Sahu (2018). Sabe-se o tempo influenciaram no rendimento, pois Tan *et al.* (2015) avaliaram o tempo, que variou de 1h até 5h e observaram que o rendimento máximo obtido foi quando a reação foi realizada em 2h.

A intensidade de agitação é uma variável ainda pouco abordada neste estudo (SHARMA *et al.*, 2010); (CORREIA *et al.*, 2014); (TAN *et al.*, 2015); (ROCHAT *et al.*, 2017); (KIRUBAKARAN; SELVAN, 2018b); (PANDIT; FULEKAR, 2017). A faixa de intensidade de agitação foi de 140,6 rpm até 1000 rpm. Tan *et al.* (2015) observaram que a partir de 50 rpm até 250 rpm houve um aumento no rendimento e sequentemente o rendimento manteve constante.

Tabela 4. Produção de biodiesel usando catalisador CaO puro derivado de casca de ovo.

Matéria-prima	Pré tratamento	Condições reacionais ótimas	Rendimento	Purificação	Técnica empregada para quantificação do biodiesel	Referências
Óleo de Soja	*	RM = 9:1, T = 65 °C, %C = 3% (m/m), t = 3h	95%	Centrifugação Evaporação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	(WEI <i>et al.</i> , 2009)
Óleo de <i>Karanja</i>	Esterificação	RM = 8:1, T = 65 °C, %C = 2,5% (m/m), t = 2,5h, I.A = 600 rpm	97,43%	Centrifugação	Ressonância Magnética Nuclear de Transformada de Fourier de Hidrogênio	(SHARMA <i>et al.</i> , 2010)
Óleo de palma	*	RM = 12:1, T = 60 °C, %C = 10% t = 2 h	94,1%	Centrifugação Evaporação	Cromatografia Gasosa	(VIRIYA-EMPIKUL <i>et al.</i> , 2012)
Óleo de Palma	*	RM = 18:1, % C = 15% (m/m) P = 600 W t = 4 min	96,7%	**	Cromatografia Gasosa	(KHEMTHONG <i>et al.</i> , 2012)
Óleo de Palma	*	RM = 9:1, T = 65 °C, %C = 20% (m/m) t = 4h	94%	**	Cromatografia Gasosa	(BUASRI <i>et al.</i> , 2013)
Óleo de Canola	*	RM = 9:1, T = 60 °C, %C = 3% (m/m) t = 3h	96%	Centrifugação Decantação	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier	(JAZIE <i>et al.</i> , 2013)

*Não houve esterificação da matéria-prima. ** Não há relato. Continua...

T é a temperatura de reação, t é o tempo de reação, %C é a quantidade de catalisador, R.M. – razão molar metanol:óleo, P é a potência do micro-ondas e I.A. é a intensidade de agitação.

Tabela 4. Produção de biodiesel usando catalisador CaO puro derivado de casca de ovo. (Continuação).

Matéria Prima	Pré Tratamento	Condições reacionais ótimas	Rendimento	Purificação	Técnica empregada para quantificação do biodiesel	Referências
Sebo bovino	Esterificação	RM = 9:1, T = 55°C, %C = 3% (m/m) t = 1,5h	82,43%	Decantação Lavagem Evaporação Decantação	Cromatografia Gasosa.	(CUACA <i>et al.</i> , 2014)
Oleo de Pinhão manso	Esterificação	RM = 8:1, T = 65°C, %C = 2% (m/m), t = 2,5h	90%	Decantação	Ressonância Magnética Nuclear de Transformada de Fourier de Hidrogênio	(CHAVAN <i>et al.</i> , 2015)
Oleo de Soja	*	RM = 18:1, T = 65°C, %C = 10% (m/m), t = 3h	90%	Decantação	Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier	(MAJHI & RAY, 2015)
Oleo de fritura	*	RM = 9:1, T = 65°C, %C = 3% (m/m) t = 3h	95,03%	Decantação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	(NIJU <i>et al.</i> , 2015)
Oleo de fritura	Esterificação	RM = 12:1, T = 65°C, %C = 1,5% (m/m) t = 2h I.A. = 250 rpm	94%	Centrifugação Lavagem Evaporação Filtração Decantação	Cromatografia Gasosa	(TAN <i>et al.</i> , 2015)
Oleo de palma	*	RM = 6:1, T = 65°C, %C = 4% (m/m), t = 3h	75,85%	Decantação	Cromatografia Gasosa	(NGADI <i>et al.</i> , 2016)
Oleo de fritura Oleo de soja	*	RM = 6:1, T = 25°C, %C = 5,8% (m/m) t = 11h	97%	Centrifugação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio Cromatografia gasosa	(PIKER <i>et al.</i> , 2016)
Oleo de coco Oleo de palma			38%			(RENITA <i>et al.</i> , 2016)
Oleo de girassol	Esterificação	**	79%	Decantação	**	
Oleo de fritura	*	RM = 15:1, T = 65°C, %C = 6% (m/m) t = 7 h	80% 75,92%	Evaporação Filtração Decantação Evaporação	Cromatografia Gasosa	(ASRI <i>et al.</i> , 2017)

*Não houve esterificação da matéria-prima. ** Não há relato.

T é a temperatura de reação, t é o tempo de reação, %C é a quantidade de catalisador, R.M. – razão molar metanol:óleo, P é a potência do micro-ondas e I.A. é a intensidade de agitação. Continua...

Tabela 4. Produção de biodiesel usando catalisador CaO puro derivado de casca de ovo. (Continuação).

Matéria Prima	Pré Tratamento	Condições reacionais ótimas	Rendimento	Purificação	Técnica empregada para quantificação do biodiesel	Referências
Óleo de fritura	*	RM = 9:1, T = 65 °C, %C = 3% (m/m) t = 3h	95,03%	Decantação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	(NJU <i>et al.</i> , 2015)
Óleo de fritura	Esterificação	RM = 12:1, T = 65 °C, %C = 1,5% (m/m) t = 2h I.A. = 250 rpm	94%	Centrifugação Lavagem Evaporação	Cromatografia Gasosa	(TAN <i>et al.</i> , 2015)
Óleo de palma	*	RM = 6:1, T = 65 °C, %C = 4% (m/m), t = 3h	75,85%	Filtração Decantação	Cromatografia Gasosa	(NGADI <i>et al.</i> , 2016)
Óleo de fritura Óleo de soja	*	RM = 6:1, T = 25 °C, %C = 5,8% (m/m) t = 11h	97%	Centrifugação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio Cromatografia gasosa	(PIKER <i>et al.</i> , 2016)
Óleo de coco Óleo de palma Óleo de girassol	Esterificação	**	38% 79% 80%	Decantação Evaporação	**	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)
Óleo de fritura	*	RM = 15:1, T = 65 °C, %C = 6% (m/m) t = 7 h	75,92%	Filtração Decantação Evaporação	Cromatografia Gasosa	(ASRI <i>et al.</i> , 2017)

*Não houve esterificação da matéria-prima. ** Não há relato.

T é a temperatura de reação, t é o tempo de reação, %C é a quantidade de catalisador, R.M. – razão molar metanol:óleo, P é a potência do micro-ondas e I.A. é a intensidade de agitação.

Continua...

Tabela 4. Produção de biodiesel usando catalisador CaO puro derivado de casca de ovo. (Conclusão)

Matéria Prima	Pré Tratamento	Condições reacionais ótimas	Rendimento	Purificação	Técnica empregada para quantificação do biodiesel	Referências
Oleo de fritura	*	RM = 30:1, T = 65°C, %C = 3% (m/m), t = 3h	96,11%	Decantação	Cromatografia Gasosa	(RASHID <i>et al.</i> , 2017)
Oleo de seringueira	*	I.A. = 200 rpm RM = 12:1, T = 60°C, %C = 10% (m/m), t = 3h	97%	Evaporação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	(ROCHAT <i>et al.</i> , 2017)
Oleo de soja	*	RM = 10:1, T = 57,5°C, %C = 7% (m/m) t = 3 h	93%	Filtração Decantação Evaporação	Cromatografia Gasosa	(GOLI & SAHU, 2018)
Gordura de frango	Esterificação	RM = 13:1, T = 57,5°C, %C = 8,5 % (m/m) t = 5 h I.A. = 500 rpm	94,5%	Centrifugação Decantação Evaporação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	(KIRUBAKARAN; SELVAN, 2018b)

Tabela 5. Produção de biodiesel usando catalisador CaO modificado derivado de casca de ovo.

Matéria Prima	Pré Tratamento	Condições reacionais ótimas	Rendimento	Purificação	Técnica empregada para quantificação do biodiesel	Referências
Oleo de microalgas	*	RBM = 10:1 (m/vol), T = 70 °C, t = 3,6 h %C = 1,7 % (m/m) I.A. = 140,6 rpm	86,41%	Centrifugação Filtração Evaporação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	(PANDIT; FULEKAR, 2017)
Oleo de fritura	*	RM = 12:1, T = 65°C, %C = 5% (m/m) t = 1h	94,52%	Filtração Decantação	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	(NIJU <i>et al.</i> , 2014)

*Não houve esterificação da matéria-prima.

(T é a temperatura de reação, t é o tempo de reação, %C é a quantidade de catalisador, R.M. – razão molar metanol:óleo, P é a potência do micro-ondas e I.A. é a intensidade de agitação).

Tabela 6. Produção de biodiesel usando catalisador CaO derivado de casca de ovo impregnado.

Matéria Prima	Condições reacionais ótimas	Rendimento	Purificação	Técnica empregada para quantificação do biodiesel	Referências
Óleo palma	RM = 9:1, T = 65°C, %C = 3% (m/m), t = 3h	95,03%	Centrifugação Filtração Evaporação	Cromatografia Gasosa	(CHEN <i>et al.</i> , 2015)
Óleo de <i>karanja</i>	RM = 12:1, T = 65 °C, %C = 5 % (m/m) t =1,5h	95,8%			
Óleo de pinhão manso	RM = 12:1, T = 65 °C, %C = 5 % (m/m) t = 1h	98,2%	Filtração Evaporação	Cromatografia Gasosa	(JOSHI <i>et al.</i> , 2015)

*Não houve esterificação da matéria-prima.

T é a temperatura de reação, t é o tempo de reação, %C é a quantidade de catalisador, R.M. – razão molar metanol:óleo e I.A. é a intensidade de agitação.

Caracterização do biodiesel

A caracterização do biodiesel foi realizada por poucos trabalhos como por Sharma *et al.* (2010), Cuaca *et al.* (2014), Niju *et al.* (2014), Tan *et al.* (2015), Renita *et al.* (2016), Roschat *et al.*, (2017), Pandit & Fulekar (2017) e Kirubakaran & Selvan (2018b).

A Tabela 7 representa os parâmetros de caracterização dos biodieseis obtidos por diversos autores, utilizando CaO puro, CaO modificado e CaO impregnado como catalisador.

Todos os parâmetros do biodiesel, apresentados pelos autores, estão de acordo com a especificação de biodiesel ASTM D6751-12, exceto a estabilidade oxidativa por Sharma *et al.*, (2010), que foi o único autor a apresentar tal propriedade, número de cetona (RENITA *et al.*, 2016); (ROSCHAT *et al.*, 2017). A ASTM D6751-12 não avalia a massa específica dos biodieseis, mas nota-se que a massa específica dos biodieseis está de acordo a Resolução 45 da ANP.

DESAFIOS DO USO DO CATALISADOR CaO

A lixiviação do cálcio para o meio reacional é umas principais limitações do uso do CaO (GRANADOS *et al.*, 2009); (MANSIR *et al.*, 2018). O nível de lixiviação está relacionado a capacidade de reuso do catalisador. Além disso, afeta a qualidade do biodiesel, pois o teor de cálcio deve ser no máximo 5 ppm (MARINKOVIĆ *et al.*, 2016).

Outro desafio que CaO reage com CO₂ e umidade presente no ar formando hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio conforme descrito na equação 2, na equação 3 e na equação 4 (GRANADOS *et al.*, 2007).



CONCLUSÕES

A revisão apresentada mostra que a casca de ovo, que é um material pouco valorizado e geralmente descartado, por ser rica em carbonato de cálcio, pode servir como precursor para síntese do CaO, e assim ser utilizada na catálise de biodiesel.

O processo de obtenção do CaO requer um pré-tratamento da casca de ovo, antes da calcinação, que consiste em etapas simples de lavagem, secagem e trituração. Os trabalhos abordados indicam que é possível garantir a retirada de umidade das cascas com uma secagem otimizada à 100 °C por 2h. O uso de pistilo e almofariz pode resultar em maior tempo de preparação da amostra, então sugere-se o uso de liquidificador, um equipamento comum em qualquer laboratório. A síntese do CaO é a etapa que se deve ter mais cuidado, em função de que uma baixa temperatura ou um curto tempo de calcinação pode levar à formação incompleta do óxido de cálcio, com a permanência carbonato de cálcio e/ou carbono. Dessa forma, pode-se dizer que a síntese do CaO a partir da casca de ovo é simples.

Diversos autores demonstraram que o óxido de cálcio é versátil, uma vez que foi testado com diferentes oleaginosas, e se mostrou promissor como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel. Há ainda várias matérias-primas como o babaçu, o tucumã, a mamona, a macaúba, que podem ser avaliadas.

O óxido de cálcio derivado da casca de ovo além de ser um excelente catalisador heterogêneo para produção de biodiesel devido a não corrosividade, a disponibilidade, a longa vida útil, o baixo custo e a elevada atividade catalítica, ainda não apresenta elementos tóxicos aos seres humanos e ambiente. No entanto, um dos maiores desafios do uso desse catalisador é a lixiviação do cálcio para o meio reacional. Essa questão ainda requer pesquisa sobre como remover, de modo eficiente, o cálcio do biodiesel sem afetar a qualidade e rendimento do biocombustível. Outro desafio dos pesquisadores é referente à preservação da atividade catalítica do CaO, que pode ser perdida por problemas no acondicionamento e contato com o ar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

NOMENCLATURAS

I.A. – intensidade de agitação;
P - potência do micro-ondas
R.M. – razão molar metanol:óleo;
t – tempo de reação;
 t_c – tempo de calcinação;
 t_i – tempo de impregnação,
 t_s – tempo de secagem;
T – temperatura de reação;
 T_c – temperatura de calcinação;
 T_s – temperatura de secagem;
 v_i - velocidade de impregnação;
%C – quantidade de catalisador.

Tabela 7. Caracterização do biodiesel.

Parâmetros	Limites ASTM D6751-12	SHARMA <i>et al.</i> , (2010)	CUACA <i>et al.</i> , (2014)	NIJU <i>et al.</i> , (2014)	TAN <i>et al.</i> , (2015)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)
Índice de acidez (mg KOH/g)	máximo 0,50	0,44	**	**	**	0.1	0.15	0.2
Viscosidade cinemática à 40 °C (cST)	1,9-6,0	5,44	4,92	4,84	5	3.2	4.6	5,7
Ponto de fulgor (°C)	Mínimo em 93	158	120	154	170	97	102	124
Ponto de névoa (°C)	Reportar	5	**	4	19	**	**	**
Ponto de fluidez (°C)		-2	**	**	6	**	**	**
Estabilidade oxidativa (h)	Mínimo em 3 h	2,33	**	**	**	**	**	**
Índice cetona	Mínimo em 47	57	**	**	47	36	52	65
Teor de éster (%)	96,5	97.43-99.17	97,31	**	**	**	**	**

** Não há relato.

Continua...

Tabela 7. Caracterização do biodiesel (continuação).

Parâmetros	Limites ASTM D6751-12	SHARMA <i>et al.</i> , (2010)	CUACA <i>et al.</i> , (2014)	NIJU <i>et al.</i> , (2014)	TAN <i>et al.</i> , (2015)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)
Metanol (% vol)	Máximo 0,2	0,05	**	**	**	**	**	**
Glicerina livre (%m)	Máximo 0,02	0,01	**	**	**	**	**	**
Glicerina total (%m)	Máximo 0,24	0,17	**	**	**	**	**	**
Água e sedimento (% vol)	Máximo 0,050	0,02	**	**	**	**	**	**
Resíduo de carbono (%m)	Máximo 0,05	0,005	**	**	**	**	**	**
Cinzas sulfatadas (%m)	Máximo 0,02	0,005	**	**	**	**	**	**
Poder calorífico superior (kJ/g)	**	41,50	-	37,92	35	42,7	40,51	33,5

** Não há relato
Continua...

Tabela 7. Caracterização do biodiesel (continuação).

Parâmetros	Limites ASTM D6751-12	(SHARMA <i>et al.</i> , 2010)	(CUACA <i>et al.</i> , 2014)	(NIJU <i>et al.</i> , 2014)	(TAN <i>et al.</i> , 2015)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)	(RENITA <i>et al.</i> , 2016)
Massa específica (kg/m ³)	**	**	864,31 (40°C)	881,4 (25°C)	880 (15°C)	750	880	872
Contaminação total	>24	**	**	**	**	**	**	**
Corrosividade ao cobre	1	**	**	**	**	**	**	**

Parâmetros	Limites ASTM D6751-12	(ROSCHEAT <i>et al.</i> , 2017)	(PANDIT & FULEKAR, 2017)	(KIRUBAKARAN & SELVAN, 2018b)
Índice de acidez (mg KOH/g)	máximo 0,50	0,35	**	0,4
Viscosidade cinemática à 40 °C (cSt)	1,9-6,0	4,84	3,83	4,26
Ponto de fulgor (°C)	Mínimo em 93	184	**	177
Ponto de névoa (°C)	Reportar	**	**	**
Ponto de fluidez (°C)		**	**	**
Estabilidade oxidativa (h)	Mínimo em 3 h	**	6,26	**
Índice cetona	Mínimo em 47	9,83	55,31	61

** Não há relato

Tabela 7. Caracterização do biodiesel (Conclusão).

Parâmetros	Limites ASTM D6751-12	(ROCHAT <i>et al.</i>, 2017)	(PANDIT & FULEKAR, 2017)	(KIRUBAKARAN & SELVAN, 2018b)
Índice de acidez (mg KOH/g)	máximo 0,50	0.35	**	0,4
Viscosidade cinemática à 40 °C (cST)	1,9-6,0	4,84	3,83	4,26
Ponto de fulgor (°C)	Mínimo em 93	184	**	177
Ponto de névoa (°C)	Reportar	**	**	**
Ponto de fluidez (°C)		**	**	**
Estabilidade oxidativa (h)	Mínimo em 3 h	**	6,26	**
Índice cetona	Mínimo em 47	9.82	55,31	61

** Não há relato

Parâmetros	Limites ASTM D6751-12	(ROCHAT <i>et al.</i> , 2017)	(PANDIT & FULEKAR, 2017)	(KIRUBAKARAN & SELVAN, 2018b)
Teor de éster (%)	96,5	**	**	**
Metanol (%vol)	Máximo 0,2	**	**	**
Glicerina livre (%m)	Máximo 0,02	**	**	**
Glicerina total (%m)	Máximo 0,24	**	**	**
Água e sedimento (%vol)	Máximo 0,050	0,023	**	0,04
Resíduo de carbono (%m)	Máximo 0,05	**	**	**
Cinzas sulfatadas (%m)	Máximo 0,02	**	**	**
Poder calorífico superior (kJ/g)	**	**	39,43	**
Massa específica (kg/m ³)	**	880 (15°C)	850	950 (15°C)

Parâmetros	Limites ASTM D6751-12	(ROCHAT <i>et al.</i> , 2017)	(PANDIT & FULEKAR, 2017)	(KIRUBAKARAN & SELVAN, 2018b)
Contaminação total	>24	12	**	**
Corrosividade ao cobre	1	1	**	**

** Não há relato

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PROTEÍNA ANIMAL. ABPA na Mídia. **ABPA - Associação Brasileira de Proteína Animal**, 2016. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/noticia/producao-de-ovos-do-brasil-cresce-61-e-chega-a-395-bilhoes-de-unidades-1550>>. Acesso em: 10 Fevereiro 2016.
- AL-GHOUTI, M.A.; SALIH, N.R. Application of eggshell wastes for boron remediation from water. **Journal of Molecular Liquids**, 256, 599–610, 2018.
- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 90, 356–369, 2018.
- ASRI, N.P.; PODJOJONO, B.; FUJIANI, R.; NURAINI. Utilization of eggshell waste as low-cost solid base catalyst for biodiesel production from used cooking oil. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, 67, 1–8, 2017.
- ATADASHI, I.M.; AROUA, M.K.; AZIZ, A.A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, 36, 437–443, 2011.
- AVHAD, M.R.; GANGURDE, L.S.; SÁNCHEZ, M.; BOUAID, A.; ARACIL, J.; MARTÍNEZ, M. Enhancing biodiesel production using green glycerol-enriched calcium oxide catalyst: an optimization study. **Catalysis Letters**, 148 (4), 1169–1180, 2018.
- BADNORE, A.U.; JADHAV, N.L.; PINJARI, D.V.; PANDIT, A.B. Efficacy of newly developed nano-crystalline calcium oxide catalyst for biodiesel production. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, 2018. No prelo.
- BANKOVIĆ-ILIĆ, I.B.; MILADINOVIĆ, M.R.; STAMENKOVIĆ, O.S.; VELJKOVIĆ, V.B. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 72, 746–760, 2017.
- BUASRI, A.; CHAIYUT, N.; LORYUENYONG V.; WONGWEANG C.; KHAMSRISUK S. Application of eggshell wastes as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Sustainable Energy**, 1(2), 7–13, 2013.
- ÇAKIRCA, E. E.; TEKIN, G.N.; İLGEN, O.; AKIN A.N. Catalytic activity of CaO-based catalyst in transesterification of microalgae oil with methanol. **Energy & Environment**, 1–12, 2018.
- CHAVAN, S.B.; KUMBHAR, R.R.; MADHU, D.; SINGH B.; SHARMA, Y.C. Synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* oil using waste eggshell and study of its fuel properties. **The Royal Society of Chemistry**, 5(78), 63596–63604, 2015.
- CHEN, G.; SHAN, R.; LI, S.; SHI, J. A biomimetic silicification approach to synthesize CaO-SiO₂ catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel. **Fuel**, 153, 48–55, 2015.
- CORREIA, L.M.; SABOYA, R.M.A.; SOUSA, C.N.; CECILIA, J.A.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E.; CAVALCANTE, C.L.; VIEIRA, R.S. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, 151, 207–213, 2014.
- CUACA, V.; WENDI; TASLIM. Effect of reaction temperature and catalyst concentration for producing biodiesel from waste beef tallow using heterogeneous catalyst CaO from waste eggshell. In: Proceedings of Sriwijaya International Seminar on Energy and Environmental Science & Technology, 5, 2014, Palembang. **Anais eletrônicos...** Disponível em: <<http://ejournal.unsri.ac.id/index.php/siseest/article/view/1622>>. Acesso: 16 de Set. de 2018.
- EL-GENDY, N. S.; Deriase, S. F.; Hamdy A.; Abdalah R. I. Statistical optimization of biodiesel production from sunflower waste cooking oil using basic heterogeneous biocatalyst prepared from eggshells. **Egyptian Journal of Petroleum**, 24(1), 37–48, 2015.
- ESSAMLALI, Y.; Amadine, O.; Fihri, A.; Zahouily, M. Sodium modified fluorapatite as a sustainable solid bi-functional catalyst for biodiesel production from rapeseed oil. **Renewable Energy**, 2018. (No prelo)
- FAUNGNAWAKIJ, K. Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. **Catalysis Today**, 190(1), 112–116, 2012.
- GOLI, J.; SAHU, O. Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. **Renewable Energy**, 128, 142–154, 2018.
- GRANADOS, M.L.; Poves, M.D.Z; Alonso, D.M.; Mariscal, R.; Galisteo, F.C.; Moreno-Tost, R.; Santamaría, J.; FIERRO, J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, 73(3), 317–326, 2007.
- GRANADOS, M. L.; Alonso, D. M.; Sádaba, I.; Mariscal, R.; Ocón, P. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. **Applied Catalysis B: Environmental**, 89, 265–272, 2009.
- GUPTA, A.R.; RATHOD, V.K. Waste cooking oil and waste chicken eggshells derived solid base catalyst for the biodiesel production: Optimization and kinetics. **Waste Management**, 79, 169–178, 2018.
- HASSAN, S.T.; LAKKIMSETTY, N. R. Utilization of modified eggshells as a solid catalyst for the conversion of waste cooking oil to biodiesel. **Austin Chemical Engineering**, 5(1), 1–8, 2018.
- JAZIE, A.A; PRAMANIK, H.; SINHA, A.S.K. Egg shell waste-catalyzed transesterification of mustard oil: optimization using response surface methodology (RSM). **2nd International Conference on Power and Energy Systems**, 56, 52–57, 2012.

- JAZIE, A.A; PRAMANIK, H.; SINHA, AS.K. Egg shell as eco - friendly catalyst for transesterification of rapeseed oil: optimization for biodiesel production. **Special Issue of International Journal of Sustainable Development and Green Economics**, 2(1), 2315–4721, 2013.
- JOSHI, G.; RAWAT, D.S.; LAMBA B.Y.; BISHT, K.K; KUMAR, P., KUMAR,N.; KUMAR, S. Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides. **Energy Conversion and Management**, 96, 258–267, 2015.
- KESKIN, A. Two-step methyl ester production and characterization from the broiler rendering fat: The optimization of the first step. **Renewable Energy**, 122, 216–224, 2018.
- KHEMTHONG,P.; LUADTHONG,C.; NUALPAENG, W.; CHANGSUWAN, P.; TONGPREM, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; KIRUBAKARAN, M.; SELVAN,V.A.M. A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 82, 390–401, 2018a.
- KIRUBAKARAN, M.; SELVAN, V.A.M. Journal of Environmental Chemical Engineering eggshell as heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel from high free fatty acid chicken fat and its working characteristics on a CI engine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 6(4), 4490–4503, 2018b.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K.R. The effect of metals and metal oxides on biodiesel oxidative stability from promotion to inhibition. **Fuel Processing Technology**, 177, 75–80, 2018.
- LACA, A.; LACA, A.; DÍAZ, M. Eggshell waste as catalyst: A review. **Journal of Environmental Management**, 197, 351–359, 2017.
- MAJHI, S.; RAY, S. A study on production of biodiesel using a novel solid oxide catalyst derived from waste. **Environmental Science and Pollution Research**, 23(10), 9251–9259, 2015.
- MANSIR, N.; TEO, S.H.; RASHID, U.; TAUFIQ-YAP, Y.H. Efficient waste Gallus domesticus shell derived calcium-based catalyst for biodiesel production. **Fuel**, 211, 67–75, 2018.
- MARINKOVIĆ, D.M.; MARINKOVIĆ, D.M.; STANKOVIĆ, M.V.;VELIČKOVIĆ, A.V.; AVRAMOVIĆ, J.M.; MILADINOVIĆ, M.R.; STAMENKOVIĆ,O.O.; VELJKOVIĆ,V.B.; JOVANOVIĆ, D.M. Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 56, 1387–1408, 2016.
- MATH, M.C.; KUMAR, S.P.; CHETTY, S.V. Technologies for biodiesel production from used cooking oil - A review. **Energy for Sustainable Development**, 14(4), 339–345, 2010.
- NAVAJAS, A.; ISSARIYAKUL, T.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L.M.; DALAI, A.K. Development of eggshell derived catalyst for transesterification of used cooking oil for biodiesel production. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, 8, 742–748, 2013.
- NGADI, N.; Hamdan, N.F.; Hassan, O.; Jaya, R.P. Production of biodiesel from palm oil using egg shell waste as heterogeneous catalyst. **Jurnal Teknologi (Sciences and Engineering)**, 78(9), 59–63, 2016.
- NIJU, S.; MEERA, K.M.; BEGUM, S.; ANANTHARAMAN, N. Preparation of biodiesel from waste frying oil using a green and renewable solid catalyst derived from egg shell. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 34(1), 248–254, 2015.
- NIJU, S.; BEGUM, M.M.M.S.; ANANTHARAMAN, N. Modification of egg shell and its application in biodiesel production. **Journal of Saudi Chemical Society**, 18(5), 702–706, 2014.
- OLIVEIRA, D.A.; BENELLI, P.; AMANTE, E.R. Valorização de resíduos sólidos: casca de ovos como matéria-prima no desenvolvimento de novos produtos. **International workshop advances in clear production**, 20, 1-11, 2009.
- OLIVEIRA, D.A.; BENELLI, P.; AMANTE, E.R. A literature review on adding value to solid residues: egg shells. **Journal of Cleaner Production**, 46, 42-47, 2013.
- SERIO, M.D.; TESSER R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuel**, 22, 207-217, 2008.
- PANDIT, P.R.; FULEKAR, M.H. Eggshell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production : Optimized by response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, 198, 319–329, 2017.
- PIKER, A.; TABAH, B.;PERKAS, N.; GEDANKEN, A. A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst. **Fuel**, 182, 34–41, 2016.
- RAHIMI, A; Moradi, G.; Alavi, S. A.; Ardjmand, M. Simultaneous extraction of rapeseed oil and conversion to biodiesel using heterogeneous and homogeneous catalysts. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, 37(1), 518-523, 2017.
- RASHID, I.M.; ATIYA, M.A.; HAMEED, B.H. Production of biodiesel from waste cooking oil using CaO-egg shell waste derived heterogeneous catalyst. **International Journal of Science and Research**, 6(11), 94–111, 2017.
- RENITA, A.A.; CHOWDHURY, P.P.; SULTANA, P.; PHUKAN, P.; HANNAN, A. Utilization of waste eggshells for production of renewable catalyst for transesterification. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, 8(7), 143–146, 2016.
- ROCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; SUDYOADSUK, T.; PROMARAK, V. Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand. **Renewable Energy**, 101, 937–944, 2017.

- SAHAR, S.S.; IQBAL, J.; ULLAH, I.; BHATTI, H.N.; NOUREN, S.; REHMAN, H. NISAR, J.; IQBAL, M. Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. **Sustainable Cities and Society**, 41, 220–226, 2018.
- SHARMA, Y.C.; SINGH, B.; KORSTAD, J. Application of an efficient nonconventional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from pongamia pinnata oil. **Energy and Fuels**, 24(5), 3223–3231, 2010.
- SYAZWANI, O.N.; Teo, S.H.; Islam, A.; Taufiq-Yap, Y.H. Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (*Tapes belcheri* S.) material for enhancement of biodiesel production. **Process Safety and Environmental Protection**, 105, 303–315, 2017.
- TAN, Y.H.; Abdullah, M.O.; Nolasco-Hipolito, C.; Taufiq-Yap, Y.H. Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. **Applied Energy**, 160, 58–70, 2015.
- TANG, Z.E.; LIM, S.; PANG, Y.L.; ONG, H.C.; LEE, K.T. Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 92, 235–253, 2018.
- TSAI, W.T. HSIEN, K.J. ; HSU, H.C.; LIN, C.M.; LIN, K.Y.; CHIU, C.H. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. **Bioresource Technology**, 99 (6), 1623–1629, 2008.
- VIRIYA-EMPIKUL, N.; KRASAE, P.; NUALPAENG, W.; YOOSUK, B.; FAUNGNAWAKIJ, K. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel**, 92(1), 239–244, 2012.
- WANG, R.; SUN, L.; XIE, X.; MA, L.; LIU, Z.; LIU, X.; JI, N.; XIE, G. Biodiesel production from *Stauntonia chinensis* seed oil (waste from food processing): Heterogeneous catalysis by modified calcite, biodiesel purification, and fuel properties. **Industrial Crops and Products**, 62, 8–13, 2014.
- WEI, Z.; XU, C.; LI, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresource Technology**, 100 (11), 2883–2885, 2009.
- WITOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. **Ceramics International**, 37, 3291–3298, 2011.
- ZABETI, M.; WAN-DAUD, W.M.A.; AROUA, M.K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, 90(6) 770–777, 2009.