

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**UNIDADE EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS
E CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAS UTILIZANDO ENERGIA SOLAR**

Autor: Iraí Tadeu Ferreira de Resende

Orientadores: Prof^o. D.Sc. Renan Tavares Figueiredo

Prof^a. D.Sc. Odelsia Leonor Sanchez de Alsina

ARACAJU, SE - BRASIL

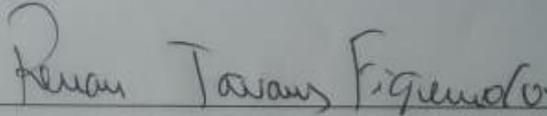
FEVEREIRO DE 2019

UNIDADE EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS
E CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE RESÍDUOS
AGROINDUSTRIAS UTILIZANDO ENERGIA SOLAR

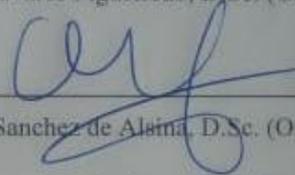
Iraí Tadeu Ferreira de Resende

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

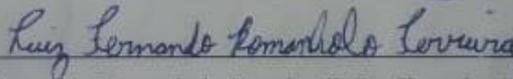
Aprovada por:



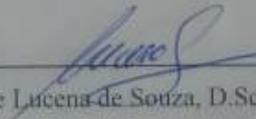
Renan Tavares Figueiredo, D.Sc. (Orientador/TTP/Unit)



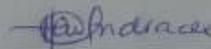
Odelsia Leonor Sanchez de Almeida, D.Sc. (Orientador/TTP/Unit)



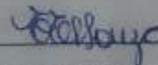
Luiz Fernando Romanholo Ferreira, D.Sc. (Examinador Interno/TTP/Unit)



Ranyere Lucena de Souza, D.Sc. (Examinador Interno/TTP/Unit)



Heloysa Martins Carvalho de Andrade, D.Sc. (Examinador Externo/UFBA)



Elayne Emília Santos Souza, D.Sc. (Examinador Externo/Unit)

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

R433u Resende, Irai Tadeu Ferreira de
Unidade experimental para síntese de ésteres etílicos e catalisadores heterogêneos à base de resíduos agroindustriais utilizando energia solar / Irai Tadeu Ferreira de Resende; orientação [de] Prof. Dr. Renan Tavares Figueiredo, Prof.ª Dr.ª Odélsia Leonor Sanchez de Alsina – Aracaju: UNIT, 2019.

99 f. il ; 30 cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2019
Inclui bibliografia.

1. Óleo de gordura residual. 2. Catalisadores heterogêneos. 3. Éster etílico e energia I. Resende, Irai Tadeu Ferreira de. II. Figueiredo, Renan Tavares. (orient.). III. Alsina, Odélsia Leonor Sanchez de IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 606: 628. 4: 63

Dedico este trabalho aos meus queridos pais, Cândido e Maria de Fátima, pelo amor a mim dedicado, a Nayara Dias, minha esposa, por seu amor e paciência sublimes, e ao meu incondicionalmente amado filho Cândido Arthas.

"Pedo mellon a minno."

J. R. R. Tolkien

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter concedido minha existência e por Seu infinito amor e misericórdia, a Jesus Cristo, Nosso Senhor, por seu amor e ensinamentos e aos devotados Espíritos de Luz, meus amigos vigilantes;

Aos meus queridos avós, Berenice, Cândido, Genézio "Barrinhos", Josefa e Zaride, que, do plano espiritual, protegem-me e incentivam-me;

Aos dois seres de luz que conduzem meus caminhos na terra, meus queridos pais, Maria de Fátima e Cândido, meus exemplos, meus mestres, meus heróis;

Ao meu amado filho, Cândido Arthas, fiel companheiro, luz, amor e alegria da minha vida;

A minha amada esposa Nayara Dias, minha companheira entres as vidas e os mundos, por seu amor, dedicação e paciência;

Aos meus três anjos protetores encarnados, meus irmãos Joseph, Helena e Janaína;

Aos meus queridos sobrinhos Marina, Pérola, Arthur e João Pedro, pelas horas incontáveis de diversão e alegria;

A meu querido cunhado Rodrigo, pela eterna amizade, companheirismo e paciência, que perduram entre as vidas, a quem eu tenho a oportunidade e privilégio de sempre aprender com: Upagoden!;

Ao meu querido cunhado Idamar, pelas preocupações, pela torcida e pelo exemplo de solicitude;

A todos os meus tios e tias da família Andrade Ferreira, pelo ímpar carinho e cuidado desde sempre e em especial a Tio João e Tuca, Tia Lia, Tio Pedro e Simone, Tio Tonho e Tio Zeca;

Aos meus queridos tios e tias da família Resende, em especial meus queridos Tio Carlinhos e Elza, Tio Cláudio, Tia Edna e Tio Beto;

A Dona Marly, Kleber Clay e minha querida sogra Kelly, por me acolherem como filho desde o início, e a minha cunhada Eaarathy também;

Ao meu querido orientador, Renan T. Figueiredo, pelo exemplo de pessoa e de profissional, a quem eu me espelho e confio, pelo eterno aprendizado sobre os mais variados temas, pelos conselhos, pela paciência, pela amizade e companheirismo, por toda inspiração e luz que a presença dele traz, pela confiança a mim depositada;

A minha orientadora Odelsia L. S. de Alsina, por compartilhar o seu maravilhoso e impressionante saber, sempre com ímpar paciência e gentileza;

Ao querido Professor Luiz F. R. Ferreira, por sua paciência, sabedoria e conselhos, com suas contribuições ímpares ao longo dos anos de minha jornada acadêmica;

A professora Elayne Emília Santos Souza, pelas maravilhosas sugestões e contribuições;

A professora Heloysa M. C. de Andrade, pelas maravilhosas sugestões e contribuições;

Ao professor Ranyere Lucena de Souza, pelas maravilhosas sugestões e contribuições;

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da UNIT, no qual tive oportunidade de ser aluno, que nessa jornada muito me ensinaram;

Aos meus queridos amigos do LCEM, em especial Marluce, Luma, Larissa, Ianny, Letícia e Luciano, sempre de uma cordialidade regeneradora;

A minha querida amiga, Vanina Viana, por me ajudar com sua prudência e inteligência nas minhas horas mais turbulentas, pela paciência e confiança. Muito obrigado, "girl";

A minha querida amiga Ana Cláudia, pela ajuda sem a qual este trabalho não poderia ter sido desenvolvido;

Aos meus queridos amigos Denilson Gonçalves, Diego Coriolano e Gilderlan Oliveira, pela amizade, pelo suporte técnico e tecnológico, pelas horas a mim agraciadas com vossa solicitude, elucidando as problemáticas sempre com extrema paciência e companheirismo;

Aos queridos amigos do Instituto de Catálise e Petroquímica de Madrid/Espanha, professores Rufino Manuel Navarro Yerga e José Luis García Fierro, pela ajuda ímpar e pela solicitude sem igual, exemplo de profissionais;

Aos meus queridos amigos, os membros do meu grupo de RPG, companheiros fiéis, que há anos trazem alegria sem igual para minha vida: Vinícius, Rafael, Tarik, Cainã, Samir e Paulo,;

Aos meus queridos amigos, Matheus, Arnaldo, Igor e Alysson pela amizade e torcida;

Aos meus queridos amigos do Instituto Federal Stephanie Kamarry, Ladjane Coelho, Maria Geovânia, Luiz Alberto e José Espínola, pela torcida e incentivo;

Ao meu querido primo Mino, por sua amizade e pelas incontáveis horas de diversão e alegria;

A Caetano Veloso, Cazusa, Blind Guardian, Iron Maiden, Jamiroquai, Morifade, The Strangles, Makura no Soshi, Symphony X e os músicos que compuseram o OST de World of Warcraft, pelas horas incontáveis da mais nobre música e ao canal "Cafe Music BGM channel" pelas horas de Jazz & Bossa Nova relaxantes;

A SEGA por Sonic The Hedgehog, Shining in The Darkness, Shining Force e Phantasy Star IV, a Nintendo por Mario Bros e Pokemon Go, Rockstar por GTA San Andreas, a Nickelodeon por Bob Esponja, a Hudson Soft por Bomberman e a Blizzard por Warcraft;

A J. R. R. Tolkien pelas suas maravilhosas obras;

A Steve Jackson por D&D, a White Wolf por Vampiro: a Máscara e a Paizo por Pathfinder;

E a todos aqueles que contribuíram de maneira direta ou indireta para que este trabalho pudesse ser realizado.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

UNIDADE EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DE ÉSTERES ETÍLICOS E CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS UTILIZANDO ENERGIA SOLAR

Iraí Tadeu Ferreira de Resende

Energia sempre foi um insumo de vital importância para a manutenção da sociedade moderna. Presente em diversas áreas na sociedade, sua utilização se tornam cada dia mais relevante no dia-a-dia da humanidade. Todavia, a utilização de algumas formas de energia, principalmente combustíveis fósseis, de maneira inconsequente e sem planejamento, vem degradando o ambiente através de diversos tipos de poluição. Atualmente, como promissora fonte de energia, utilizado em substituição a combustíveis fósseis, está o biodiesel. A rota química mais utilizada para sua síntese é a transesterificação, onde um álcool reage com triglicérides presentes em óleos vegetais, formando alquil éster. Neste trabalho foi proposta a síntese de éster etílico utilizando casca de ovo de galinha e casca de coco como catalisadores, etanol, óleo de gordura residual e energia solar. Todo o processo foi feito em planta de baixo custo. Catalisadores à base de casca coco foram sintetizados utilizando concentrador solar tipo Scheffler e forno, e amostras de éster etílico produzidas sob temperaturas de 40°C e 50°C, utilizando energia solar como fonte de calor, a razões molares 1:6 e 1:9 (óleo/álcool), massa de catalisador (em relação à massa de óleo) de 3% e 5%. A planta se mostrou viável tecnicamente, produzindo éster etílico com rendimento máximo de 84,3% a 50°C utilizando casca de ovo calcinada em mufla convencional e 61,6% a 50°C utilizando casca de coco calcinada com energia solar, a uma razão molar 1:9 e 5% de catalisador, para ambos. As amostras sintetizadas com o uso da casca de coco foram testadas em gerador a diesel, onde houve redução da emissão de CO₂ e SO₂ em 4,07% e 2,46%, respectivamente, em comparação as emissões quando utilizado o Diesel S500.

PALAVRAS-CHAVE: Óleo de Gordura Residual, Catalisadores Heterogêneos, Éster Etílico e Energia Solar.

Thesis abstract presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science.

EXPERIMENTAL UNIT FOR ETHYL ESTERS SYNTHESIS AND HETEROGENEOUS CATALYSTS BASED ON AGROINDUSTRIAL RESIDUES USING SOLAR ENERGY

Iraí Tadeu Ferreira de Resende

Energy has always been input of vital importance to the maintenance of modern society. Present in many areas in society, obtaining and processing are becoming more essential in day-to-day of humanity. At the same time the use of some forms of energy, particularly fossil fuels, are degrading the environment through producing different pollutants. Nowadays, as a promising source of energy used to replace one of the most used fossil fuels is biodiesel. The most used route for chemical synthesis is transesterification reaction, where an alcohol reacts with triglycerides present in vegetable oils, forming alkyl-ester. In this work, was proposed ethyl ester biodiesel synthesis using chicken eggshell and coconut shell as catalyst, ethanol, wasted cooking oil and solar energy in low-cost production plant. Coconut shell based catalysts was synthesized using Scheffler solar concentrator and oven, and ethyl ester samples produced at temperatures of 40 C and 50°C, at molar ratios of 1:6 and 1:9 (oil/alcohol), catalyst mass (relative to the oil mass) of 3% and 5%. The process temperature was monitored and controlled by a low cost system. The plant was technically feasible, producing ethyl-ester with maximum yield of 84,3% under 50°C when used calcined eggshell in conventional muffle as catalyst and 61,6% under 50°C when used solar calcined coconut, with 1:9 molar ratio and 5% mass of catalyst, for both. The samples using the coconut shell were tested in a diesel generator, where CO₂ and SO₂ emissions were reduced by 4.07% and 2.46%, respectively, compared to the emanations when using the S500 Diesel.

Keywords: Wasted Cooking Oil, Heterogen Catalyst, Ethyl Ester and Solar Energy.

SUMÁRIO

1. JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO	1
1. INTRODUÇÃO	3
3. OBJETIVOS	5
3.1 Objetivo Geral.....	5
3.2 Objetivos Específicos.....	5
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
4.1 Energia e Petróleo	7
4.1.1 Óleo Diesel.....	8
4.2 Panorama Energético no Brasil.....	8
4.3 Políticas Públicas de Redução de Agentes Tóxicos no Mundo	9
4.4 Políticas Públicas de Redução de Agentes Tóxicos no Brasil	9
4.4.1 Pró-Álcool e Proconve	9
4.4.2 Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel do Brasil	10
4.4.3 Biodiesel no Brasil	10
4.4.4 Acordo de Paris	12
4.5 Biodiesel	12
4.5.1 Resíduos agroindustriais e matéria-prima para a produção de biodiesel	14
4.5.1.1 Oleaginosas	14
4.5.1.2 Óleo de Gordura Residual (OGR).....	15
4.5.1.3 Etanol	16
4.5.2 Catalisadores Heterogêneos	17
4.5.2.1 Catalisadores Heterogêneos a base de CaO derivados de Casca de Ovo.....	17
4.5.2.2 Catalisadores Heterogêneos a base de Casca de Coco.....	19
4.6 Arduino	20
4.7 Sistema Fotovoltaico	21
4.8 Sistema Termossifão	22
4.8.1 Radiação Solar Incidente em uma Placa Plana Inclinada Fixa (I_T).....	23
4.8.2 Balanço de Energia e Eficiência da Placa Absorvedora	25
4.9 Concentrador Solar	28
5. MATERIAIS E MÉTODOS	33
5.1 Catalisadores: Obtenção, Preparo e Caracterização.....	33

5.1.1 Obtenção e Preparo das Cascas de Ovo e Coco	33
5.1.2 Análise Termogravimétrica.....	35
5.1.3 Isotermas de adsorção-desorção de N ₂ (BET).....	36
5.1.4 Difração de raios X (DRX)	37
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	38
5.1.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	38
5.2 Montagem da Planta para Síntese de Éster Etílico	39
5.3 Produção do EEOGR Solar.....	41
5.3.1 Óleo de Gordura Residual e Éster-Etílico: Obtenção, Preparo e Caracterização.....	41
5.3.2 Caracterização do OGR e EEOGR Solar	43
5.3.2.1 Massa Específica e Viscosidade Cinemática	43
5.3.2.2 Índices de Acidez e Teor de Água	44
5.3.2.3 Análise Cromatográfica do EEOGR Solar.....	45
5.4 Teste de Emissão de CO ₂ e SO ₂ em Gerador a Diesel	46
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
6.1 Caracterização dos Catalisadores.....	48
6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	48
6.1.2 Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (BET).....	49
6.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da Casca de Ovo Calcinação.....	50
6.1.4 Difração de Raios X (DRX)	51
6.1.5 Análise Termogravimétrica da Casca de Ovo e da Casca de Coco	52
6.2 Monitoramento da Temperatura de Calcinação da Casca de Coco	54
6.3 Monitoramento e controle da temperatura na produção de EEOGR Solar.....	56
6.4 Propriedades físico-químicas do OGR e do EEOGR Solar	57
6.5 Análises cromatográficas das amostras de éster etílico produzidas em laboratório	58
6.6 Análise do balanço de energia na placa absorvedora e no concentrador solar	61
6.7 Análise da emissão de CO ₂ e SO ₂ no gerador à Diesel.....	65
6.8 Custos para a montagem da planta.....	67
7. CONCLUSÕES.....	69
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos	13
Figura 2: Reação geral de transesterificação para síntese de biodiesel	14
Figura 3: Mecanismo de catálise heterogênea utilizando CaO (KAOZU <i>et al.</i> , 2008).....	18
Figura 4: Mecanismo de catálise heterogênea básica (CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011).....	20
Figura 5: Representação das relações angulares entre o sol e a terra.	24
Figura 6: Representação da área de abertura e da área de captação da radiação solar do concentrador tipo Scheffler em um seção lateral de uma parabolóide (MUNIR <i>et al.</i> , 2010). 29	
Figura 7: Representação da sessão da geometria de um concentrador tipo Scheffler com um inclinação de 3,23° em relação a superfície (MUNIR <i>et al.</i> , 2010).....	30
Figura 8: Estágios da preparação da calcinação da casca de ovo: (a) cascas lavadas e secas, (b) cascas trituradas e peneirada, (c) processo de calcinação e (d) cascas calcinadas.	34
Figura 9: Concentrador solar e forno utilizados na calcinação das amostras da casca de coco.	35
Figura 10: Representação esquemática da planta de produção, onde: 1 – entrada do óleo vegetal, 2 – entrada de solução álcool e catalisador, 3 – reator, 4 – agitador mecânico, 5 – condensador, 6 – sensor de temperatura, 7 – Arduino, 8 – bomba volumétrica, 9 – reservatório de água, 10 – termossifão, 11 – entrada de água quente no reator, 12 – saída de água fria no reator, 13 – painéis solares, 14 – controlador de carga, 15 – bateria, 16 – conversor de energia.	40
Figura 11: 1 – reator, 2 – condensador, 3 – agitador mecânico, 4 – sensores de temperatura, 5 – agitador mecânico, 5 – entrada de água quente no reator, 6 – saída de água fria no reator, 7 – Arduino, 8 – bomba volumétrica, 9 – reservatório de água, 10 – termossifão.....	41
Figura 12: Éster-Etílico de OGR produzido com catalisador de casca de ovo calcinada (a) sem purificação e (b) com purificação e com casca de coco carbonizada sem purificação (c) e com purificação (d).....	43
Figura 13: Diagrama de blocos representando as etapas para a síntese do EEOGR partindo da preparação do OGR.	46
Figura 14 - Imagens MEV da COC a temperatura de 900°C durante 2h com aproximações de: (a) 2500x, (b) 10000x e (c) 25000x	48
Figura 15: Imagem MEV da CCC a temperatura de aproximadamente 400°C durante 3h, com aproximação de 2500x.....	49
Figura 16: Isotermas de adsorção e dessorção N ₂ (a) COC e (b) CCC.	50
Figura 17: Espectros de infravermelho das amostras de COC (a) e CCC (b).	51
Figura 18: Difratoograma da amostra de COC (a) e CCC (b).....	52
Figura 19: Curva TG das amostras de casca de ovo	53
Figura 20: Curva TG das amostras de casca de coco	54

Figura 21: Monitoramento da temperatura por imagem em infravermelho: em (a), início do experimento com posicionamento do foco a temperatura ambiente de 25,2°C, em (b), foco ajustado e temperatura no reator de 271,6°C, em (c) temperatura no reator de 311,3°C, em (d) máxima temperatura a 399,9°C e em (e) temperaturas interna do forno.....	56
Figura 22: Resultado do monitoramento das temperaturas, do experimento realizado no dia 22/02/2018, na entrada e saída do coletor e no reservatório de água (a), e o resultado do monitoramento e controle da temperatura na reação que ocorreu a 50°C (b).	56
Figura 23: Resultado do monitoramento do experimento realizado no dia 22/02/2018 da temperatura na saída da placa absorvedora (a), 60,7 °C, entrada da placa absorvedora (b), 33,3 °C e no reservatório (c), 55,8 °C.	57
Figura 24: Superfície de resposta de rendimento de reação utilizando casca de ovo calcinada como catalisador (a) rendimento de reação vs. massa de catalisador e vs. temperatura para uma razão molar de 1:6 e 1:9 (óleo/álcool), (b) rendimento de reação vs. razão molar e vs. temperatura para uma massa de catalisador de 3% e 5% (em relação à massa de óleo), (c) rendimento de reação vs. razão molar e vs. massa de catalisador para uma temperatura de 40°C e 50°C e (d) gráfico de Pareto com 95% de confiança.....	59
.....	59
Figura 25: Superfície de resposta de rendimento de reação utilizando casca de ovo calcinada como catalisador (a) rendimento de reação vs. massa de catalisador e vs. temperatura para uma razão molar de 1:6 e 1:9 (óleo/álcool), (b) rendimento de reação vs. razão molar e vs. temperatura para uma massa de catalisador de 3% e 5% (em relação à massa de óleo), (c) rendimento de reação vs. razão molar e vs. massa de catalisador para uma temperatura de 40°C e 50°C e (d) gráfico de Pareto com 95% de confiança.....	61
Figura 26: (a) Relação entre a energia total absorvida pela placa (I_t) e as perdas de energia por convecção forçada (Q_{Cv}), radiação (Q_{Rd}) e convecção natural calculada utilizando os modelos 1, 2 e 3 e (b) relação entre as perdas de energia por convecção natural calculada utilizando os modelos 1, 2 e 3.	63
Figura 27: Relação entre a energia total absorvida pela placa (I_t) e o calor útil entregue ao fluido considerando as perdas por convecção forçada, radiação e convecção natural calculada utilizando os modelos 1, 2 e 3.	64
Figura 28: Relação entre os rendimentos utilizando os modelos 1, 2 e 3.....	65
Figura 29 (a): Resultado do monitoramento da concentração de CO ₂ e SO ₂ emitidos pelo gerador com o uso do diesel S500 sem misturas.	66
Figura 29 (b): Resultado do monitoramento da concentração de CO ₂ e SO ₂ emitidos pelo gerador com uma mistura de 10% de EEOGR a base de CCC.	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Biodiesel no Brasil: produção e consumo por setores	11
Tabela 2 – Produção de biodiesel por oleaginosa.....	15
Tabela 3 – Condições experimentais para síntese de EEOGR utilizando catalisador derivado de casca de ovo calcinada e casca de coco calcinada.	42
Tabela 4 - Condições cromatográficas para análise de biodiesel.	45
Tabela 5 - Áreas superficiais BET, volume de poro e diâmetro do poro das amostras de COC e CCC.	49
Tabela 6 – Temperatura e perda de massa das análises térmicas (TGA) da casca de ovo	53
Tabela 7 – Temperatura e perda de massa das análises térmicas (TGA) da casca de coco	54
Tabela 8 – Propriedades físico-químicas do óleo de fritura e do EEOGR	57
Tabela 9 – Relação entre as variáveis experimentais e rendimento na síntese de EEOGR utilizando COC.	58
Tabela 10 – Relação entre as variáveis experimentais e rendimento na síntese de EEOGR utilizando CCC.	60
Tabela 11 – Quantidade de energia total incidente na placa absorvedora, perdas de energia por radiação, convecção forçada e natural e comparação entre a quantidade de radiação absorvida pelo coletor solar por hora e as perdas de energia.	602
Tabela 12 – Calor útil entregue ao fluido por hora.....	602
Tabela 13 – Rendimento da placa absorvedora.	603
Tabela 14 – Custo da planta de produção e seus equipamentos	67

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agencia Nacional de Petróleo
COC	Casca de Ovo Calcinada
CCC	Casca de Coco Calcinada
EEOGR	Ester Eílico de Óleo de Gordura Residual
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MDA	Ministério do Desenvolvimento Agrário
OGR	Óleo de Gordura Residual
PPM	Partes por Milhão

Capítulo 1

1. JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÃO

Com o passar dos anos, o mundo vem sofrendo modificações climáticas causadas majoritariamente pela emissão de gases tóxicos derivados do processo de utilização de combustíveis fósseis. Tais modificações influenciam na qualidade de vida dos seres humanos, seja na produção de alimentos, gerando perdas por longos períodos de seca ou chuva, ou mesmo acarretando em diversas doenças pelo contato direto com os gases.

Uma solução viável para diminuir a utilização de combustíveis fósseis e concomitantemente os malefícios trazidos por eles é a utilização de fontes renováveis de energia, como o biodiesel. Derivado de oleaginosas e podendo ser produzido por rota etílica, o biodiesel pode ter um ciclo totalmente sustentável, seja no cultivo das culturas necessárias para sua síntese, ou mesmo na sua queima, onde os gases gerados, como dióxido de carbono, são absorvidos pelas plantas que fazem parte do processo de produção desse combustível.

O incentivo no uso do biodiesel acarreta no processo de inclusão social com o uso das oleaginosas, partindo desde o plantio das culturas no meio rural, podendo ser feito através da agricultura familiar ou cooperativa de agricultores. Em centros urbanos a inclusão social ocorre através das cooperativas de catadores de óleo de gordura residual que dão um destino mais adequado ao óleo já utilizado, visto que, nas cidades como um todo, o óleo mal descartado gera problemas como impermeabilização do solo, dificulta a oxigenação da água, cria crostas na tubulação do esgoto, entre outros. Paralelamente ainda ocorre a coleta e uso de resíduos agroindustriais, como a casca de ovo e casca de coco, ambas tendo a possibilidade de serem utilizadas como catalisadores no processo de síntese de biodiesel, tendo um destino mais nobre do que o descarte no ambiente, evitando proliferação de doenças.

Obrigatoriamente inserido no mercado de combustíveis no Brasil, o biodiesel é um biocombustível de alto valor agregado, permitindo com seu uso que o país atinja metas de políticas internacionais e economicamente importante, por gerar empregos e proporcionar economia no quesito de importação do diesel de petróleo.

Paralelamente, a utilização da energia solar para geração de energia elétrica advinda de painéis fotovoltaicos ou aquecimento de água através de termossifões vem ganhando destaque no mercado energético brasileiro, devido ao alto índice de radiação no território brasileiro e

possibilidade de aproveitamento da mesma, ser ecologicamente sustentável, renovável e facilidade de acesso à tecnologias.

A motivação para realização deste trabalho é advinda de todo esse contexto, envolvendo utilização da energia solar, reciclagem de óleo de fritura que seria descartado, matéria-prima renovável e de baixo custo e síntese de catalisador heterogêneo derivado de casca de ovo de galinha e casca de coco para produção de éster etílico. Para isso, foi projetada e montada em laboratório uma planta de produção piloto controlada, com o intuito de poder ser utilizada de forma descentralizada como fonte de renda e inclusão social.

1. INTRODUÇÃO

Em todo o planeta os combustíveis fósseis são usados como fonte de energia e matéria-prima para diversos fins. Sua crescente utilização proporcionou melhores condições de vida para humanidade, visto que seus derivados podem ser utilizados em diversos setores como o da indústria, alimentício, hospitalar, entre outros, e o combustível produzido através dele pode ser utilizado como fonte de energia elétrica, térmica, entre outras. De grande importância comercial, o setor petroquímico é alvo de grandes investimentos, e o petróleo, desde sua extração e refinamento, teve seu uso consolidado, sendo juntamente com seus derivados um dos produtos mais exportados e importados entre os países, gerando uma grande dependência social e econômica deste insumo (HASSANI *et al.*, 2017).

Todavia, as reservas estão se esgotando, devido a atual taxa de consumo, podendo causar ruptura energética no mundo. Agregado a isso, a utilização de petróleo como fonte de energia e, conseqüentemente, a queima de seus subprodutos, vem gerando poluição ambiental de diversas formas, causando grandes danos a camada de ozônio, provocando chuvas ácidas, inviabilizando fontes de água potável devido à emissão de materiais tóxicos na natureza, seja através de gases derivados do seu uso como monóxido e dióxido de carbono, dióxidos de nitrogênio e enxofre ou descarte de seus subprodutos e vazamentos de óleo em sua extração, provocando ainda doenças pulmonares e câncer (GOLVEIA, 2012; BPWSRE, 2017).

Devido a essas problemáticas, estudos na área de fontes alternativas de energia vêm sendo realizados com o intuito de não apenas substituir a utilização de petróleo e seus derivados, mas fazê-lo de maneira sustentável, além de combater o efeito nocivo de seu uso. Tais fontes vêm se destacando devido ao grande potencial de geração de energia, seja na produção de combustível para uso em transporte, ou de energia elétrica, com a utilização da biomassa, energia solar, eólica, entre outras (OLIVEIRA & COELHO, 2017).

Dentre as fontes alternativas de energia, a biomassa, recurso renovável originado de matéria orgânica, vem ganhando notoriedade no setor energético brasileiro, destacando-se a biomassa de resíduos urbanos, como os óleos vegetais já utilizados, casca de ovos e a casca de coco. O Brasil é o 2º maior produtor de óleos vegetais do mundo, o 4º maior produtor de coco e o 5º maior produtor de ovos de galinha, e a utilização desses insumos gera grande quantidade de resíduos urbanos. O reaproveitamento desses materiais é de grande importância

econômica, social e ambiental, pela possibilidade de síntese de diversos produtos, dentre eles biocombustíveis, podendo gerar renda e inclusão social para famílias de baixa renda, além de contribuição na conservação do meio ambiente (FIGUEIRA, 2005; NUNES *et al*, 2014).

Dentre os combustíveis gerados com a utilização da biomassa encontram-se os derivados de alquil éster de ácidos graxos, como o biodiesel, combustível renovável e menos poluente, sintetizado através de rotas químicas consolidadas, possibilitando a produção de energia elétrica e térmica, tendo a vantagem de poder ser misturado ou substituir completamente o diesel de petróleo, diminuindo os custos na importação do mesmo, além de reduzir a emissão de gases poluentes e ser de grande aceitação no mercado mundial (AYETOR *et al*, 2016).

Este trabalho propõe utilização de reagentes de baixa toxicidade e baixo custo, como óleo de gordura residual, derivado do processo de cocção de alimentos, álcool etílico e catalizadores heterogêneos derivados de casca de ovo de galinha e casca de coco, além de planta piloto também de baixo custo, equipada com reator, sistema de termossifão, agitador mecânico, sensores e atuadores para monitoramento e controle eletrônico da temperatura do processo e sistema de painéis fotovoltaicos para produção de energia elétrica. Foram consideradas como variáveis reacionais a razão molar, concentração do catalisador em relação a massa de óleo vegetal utilizada e temperatura.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Produzir éster etílico utilizando óleo de gordura residual e catalisadores heterogêneos derivados de casca de ovo de galinha e casca de coco em planta piloto controlada de baixo custo, utilizando energia solar como fonte de calor e energia elétrica.

3.2 Objetivos Específicos

O plano de trabalho atenderá aos objetivos específicos:

(i) Projetar, construir e testar a planta de produção de baixo custo para síntese de éster etílico de óleo de gordura residual;

(ii) Utilizar a energia solar como fonte de energia elétrica para a energização da planta de produção e térmica para calcinação do catalisador a base casca de coco e como fonte de calor para aquecimento das reações químicas;

(iii) Preparar catalisadores baseados em casca de ovo de galinha e casca de coco, sendo este último utilizando energia solar em sua calcinação, para síntese de éster etílico de óleo de gordura residual;

(iv) Caracterizar os catalisadores utilizando as seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), determinação de isotermas de adsorção/dessorção N₂ (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);

(v) Avaliar a influência das variáveis reacionais na conversão da reação (rendimento) de síntese de éster etílico nas especificações: razões molares 1:6 e 1:9 (óleo/etanol), temperaturas de reação 40°C e 50°C, concentração do catalisador em relação à massa do sistema óleo/álcool de 3% e 5%;

(vi) Realizar caracterizações físico-químicas do óleo de gordura residual e éster etílico de óleo de gordura residual;

(vii) Determinar o fator de conversão da reação (rendimento) através da técnica de cromatográfica gasosa;

(viii) Testar o combustível produzido em um gerador à diesel e avaliar a emissão de gás carbônico com e sem a mistura do éster etílico ao diesel;

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Energia e Petróleo

Com o crescimento industrial e populacional e a consolidação da globalização, a energia é um fator indispensável na vida das pessoas e na economia dos países. Sua utilização está ligada não apenas a comodidade e conforto que ela trás, como iluminação e cozimento de alimentos, mas também a sobrevivência humana, seja por manter em constante funcionamento maquinários em hospitais, possibilitar aquecimento aos severos invernos ou mesmo possibilitar a manutenção da vida, com o aumento na produção de alimentos através das tecnologias criadas advindas do seu uso. Dentre os insumos mais utilizados para produção de energia, está o petróleo (KUMAR, 2015).

Petróleo é um combustível fóssil formado por frações de hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos, aromáticos e em alguns casos por oxigênio, enxofre, nitrogênio e íons metálicos. É largamente utilizado em todo o mundo como matéria-prima para produção de diversos tipos de combustíveis que são utilizados no setor de transportes (aéreo, ferroviário, rodoviário e aquaviário) e também na produção de energia elétrica. Ainda é utilizado em produtos como vestuários, eletrodomésticos, embalagens, entre outros (BONDALETOV *et al.*, 2016).

Segundo o BP *Statistic* (2017), houve um aumento na produção de petróleo no mundo entre os anos de 2016 e 2017 de aproximadamente 1,6 milhões de barris por dia, resultando em um aumento de 2,3%. Paralelamente, neste mesmo período, houve um crescimento de 0 0,8% no consumo, demonstrando a importância econômica do petróleo no mundo. No Brasil, segundo o BEN (2017), a produção de petróleo cresceu em torno de 11%, atingindo o recorde histórico para esse período. Paralelamente, o consumo de seus derivados como a gasolina e o diesel cresceram respectivamente 5,3% e 3,5%.

Apesar de ser um produto de grande interesse econômico e alta influência social, a quantidade de petróleo contida nas reservas pelo mundo pode se esgotar. De acordo com o BP *Statisc* (2017), a previsão média da duração das reservas de petróleo, com a atual taxa de produção e consumo, seria em torno de 52 anos, quesito de preocupação devido à grande dependência pelo mundo do mesmo. Paralelamente, o petróleo vem gerando grandes problemas socioambientais, como aquecimento global, vasta poluição dos mares, ar e da terra,

acarretando na morte de animais e plantas, sendo ainda agente da causa de muitas doenças graves no homem, devido a sua extração, queima ou descarte inadequado de seus derivados, emanando gases tóxicos como monóxido e dióxido de carbono e partículas derivadas de nitrogênio e enxofre, principalmente pelo setor de transportes com a queima do diesel, seu principal subproduto (RIMKUS *et al.*, 2016).

4.1.1 Óleo Diesel

O Diesel é um combustível derivado do petróleo, com alto poder calorífico e de grande interesse econômico. Sua produção e consumo vêm crescendo e sendo largamente utilizado, principalmente em veículos para transporte e produção de energia elétrica. No Brasil, do total de petróleo produzido, aproximadamente 40,1% foi transformado em diesel, sendo consumido majoritariamente pelo setor de transporte rodoviário, com um percentual de 82,1% do total (BEN, 2017).

Apesar de ser um dos combustíveis mais consumidos no mundo, segundo KHOLOD & EVANS (2016), quando utilizado, é fonte de agentes tóxicos como dióxido de carbono, carbono negro, compostos nitrogenados e derivados de enxofre. Sua inalação, ainda segundo os autores, pode provocar doenças cardiorrespiratórias e até mesmo câncer de pulmão.

4.2 Panorama Energético no Brasil

O Brasil destaca-se mundialmente, em termos de produção de energia limpa, pois a Oferta Interna de Energia (OIE), quantidade de energia que se coloca à disposição do país para ser submetida aos processos de transformação e/ou consumo final, advindas exclusivamente de fontes renováveis de energia é de 39,4%. Esses números são devido a um território privilegiado, apto para o plantio, possuindo uma vasta rede hidrográfica, incidência solar constante e alto potencial eólico (BEN 2017).

No setor elétrico, a produção de energia através de fontes renováveis (hidroelétrica, eólica, solar e biomassa) é 74,6%, havendo crescente interesse econômico quanto ao uso dessas fontes. Um exemplo é o aumento em 33% e 40% da produção de energia elétrica pelo uso da energia eólica e solar, respectivamente, entre os anos de 2014 e 2016. No setor de combustíveis derivados de biomassa a produção de etanol anidro, derivado da cana-de-açúcar,

misturado a gasolina A para formar a gasolina C, teve um aumento de 1,4%, totalizando 11.727,3 m³ (BEN, 2017).

4.3 Políticas Públicas de Redução de Agentes Tóxicos no Mundo

As políticas de meio ambiente são ações regulatórias de atividades que tem impacto direto no meio ambiente. Seu objetivo é proteger o meio-ambiente, em preocupação com a qualidade do mesmo, para futuras gerações enquanto interfere minimamente nas questões ligadas ao comércio de produtos que estão diretamente ou indiretamente ligados com o setor de energia e combustíveis. As estratégias utilizadas estão baseadas em reduzir a quantidade de materiais tóxicos emanados pela indústria (como derivados de carbono, nitrogênio e enxofre) e setor de transportes e, paralelamente, aumentar a utilização de fontes de energia renovável ou mesmo substituir os derivados de combustíveis fósseis integralmente (BRASIL, 2019).

Dentre as políticas voltadas para a atenção ao meio ambiente, o Protocolo de Kyoto foi criado como um acordo internacional que trata sobre as questões climáticas mundial, com o objetivo de fazer os países mais desenvolvidos e poluidores reduzirem e limitarem as emissões de materiais tóxicos no meio-ambiente, advindo também do uso de combustíveis fósseis, em pelo menos 5,2% em comparação aos níveis emitidos de poluentes em 1990 através de mecanismos como o comércio internacional de emissões, prevendo ações de reforma nos setores de energia e transporte, com a utilização de energias renováveis e políticas de conservação de biomassa que atuam diretamente na eliminação de poluentes (KUMAR, 2015).

Na União Europeia foi assinada a diretiva 2009/28/EC que prevê que pelo menos 10% dos combustíveis utilizados no setor de transporte devem ser advindos de fontes renováveis e incluídos em sua matriz energética em substituição aos combustíveis derivados de petróleo até 2020 (CORSINI *et al.*, 2015).

4.4 Políticas Públicas de Redução de Agentes Tóxicos no Brasil

4.4.1 Pró-Álcool e Proconve

Seguindo a tendência mundial, o Brasil faz parte dos países que se preocupam com os efeitos da emissão de poluentes e as consequências que os mesmos trazem ao meio ambiente.

Um dos programas pioneiros implementados para não só minimizar os impactos das emissões de poluentes, mas dar um viés econômico alternativo ao setor de combustíveis no país, em substituição à gasolina, foi a criação do Programa Nacional do Álcool - PRÓ-ÁCOOL através do decreto nº 76.593 de 1975 (RATHMANN, 2012).

Outro exemplo de programa que possibilitou ao Brasil avançar nas políticas de controle das emissões de gases nocivos foi o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE, criado em 1986 através da Resolução nº 18 do CONAMA, coordenado pelo IBAMA, com o objetivo de definir limites de emissões dos veículos leves, podendo proibir a fabricação e circulação dos mesmos, caso não estejam de acordo com seus padrões (IBAMA, 2016).

4.4.2 Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel do Brasil

Em 2003, o Governo Federal liderou um estudo sobre a viabilidade da produção e uso de biocombustível na matriz energética nacional. Esse estudo culminou na Lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que regulamenta o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e discorre sobre a inclusão de maneira obrigatória do biodiesel na matriz energética nacional, na porcentagem, à época, de 5%. Na atualidade esse número é de 10% desde 1º de março de 2018, conforme a Lei 13.263/16 e aprovada pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (BRASIL, 2019).

O PNPB objetiva a implementação sustentável do uso de biodiesel, desde a captação dos insumos até a síntese o combustível, promovendo inclusão social através de diversificação do uso da matéria-prima com a agricultura familiar (MDA, 2019).

As empresas produtoras de biodiesel podem deter o Selo Combustível Social, que confere a quem o possuir o acesso a incentivos fiscais e condições diferenciadas de financiamentos. Porém, para adquirir esses benefícios o produtor está encarregado de algumas obrigações, como fazer a aquisição formalizada de uma porcentagem mínima de matéria-prima dos produtores de agricultura familiar ou cooperativas, além de capacitar e dar assistência técnica aos agricultores contratados (FERREIRA *et al.*, 2015).

4.4.3 Biodiesel no Brasil

O biodiesel foi inserido oficialmente na matriz energética brasileira a partir da Medida Provisória 214, convertida na Lei 11.097/2005, que criou o PNPB. Majoritariamente no país,

o biodiesel é produzido utilizando-se a soja como matéria-prima principal, cerca de 72% do total, devido principalmente a fatores como disposição de área de cultivo, consolidação do mercado e incentivo fiscal (FERREIRA *et al.*, 2015; BEN, 2017).

Desde a década passada houve um aumento de aproximadamente 3801% na produção desse combustível, passando a produção anual de 1000 m³ para mais de 3.8×10⁶ m³ (BEN, 2017). Entre os maiores produtores do biocombustível no Brasil está a PETROBRAS, que opera usinas nas cidades de Candeias (BA), Quixadá (CE), Montes Claros (MG), Marialva (PR) e Passo Fundo (RS), utilizando óleos vegetais virgens ou óleo de gordura residual.

Entre os anos de 2016 e 2017, foram produzidos no Brasil 48.605×10³ m³ de diesel de petróleo e o consumo foi de 46.267×10³ m³. Dentre esse total, o setor de transporte rodoviário foi o que mais consumiu, com um montante de 45.950×10³ m³, incluindo-se a porcentagem de biodiesel prevista por lei. Do total de biodiesel produzido no país nesse mesmo período, 3.197×10³ m³ (82,1% do total) foram consumidos pelo setor de transporte, representando uma economia significativa em relação à importação do diesel (BEN, 2017).

A Tabela 1 detalha a quantidade de biodiesel produzida no Brasil, assim como o consumo pelos mais importantes setores entre os anos de 2012 e 2016. O setor de transportes é o que mais consome o biodiesel produzido no país, seguido do setor agropecuário e a indústria de mineração.

Tabela 1 – Biodiesel no Brasil: produção e consumo por setores

Fluxo (10 ³ m ³)	2012	2013	2014	2015	2016
Produção	2717	2917	3420	3937	3801
Varição de estoques, perdas, ajustes e transformação	85	137	206	102	82
Consumo Final	2632	2780	3214	3835	3719
Consumo por Setor (m ³)	2012	2013	2014	2015	2016
Comercial	1	0	0	0	1
Agropecuário	347	347	413	522	433
Transportes	2222	2364	2719	3220	3197
Rodoviário	2161	2304	2652	3140	3119
Ferroviário	61	60	67	80	79
Industrial	62	68	81	92	88
Cimento	4	4	5	5	5
Ferro-Gusa e Aço	2	2	2	2	2
Mineração	23	23	28	33	32
Química	1	1	1	1	1
Alimentos e Bebida	12	15	17	20	20
Papel e Celulose	7	8	11	14	15
Cerâmica	2	1	2	2	2

Fonte: BEN 2017 (adaptado)

4.4.4 Acordo de Paris

Entre 2016-2017, na 21ª Conferência das Partes (COP21) da UNFCCC (*United Nations Framework Convention on Climate Change*), foi assinado por 195 países participantes o Acordo de Paris, com o objetivo principal de consolidar uma resposta global à ameaça e impactos decorrentes da mudança climática, principalmente no sentido de reduzir as emissões de gases do efeito estufa de forma sustentável, com o compromisso de regular o aumento da temperatura no globo. Para tal fim, cada país participante deverá apresentar sua contribuição de redução de emissões dos gases de efeito estufa, mediante o cenário econômico-social local (MDA, 2019).

Em 12 de setembro de 2016 o Brasil concluiu, após a aprovação pelo Congresso Nacional, o processo de validação do Acordo de Paris, comprometendo-se a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% abaixo dos níveis de 2005, até 2025 e 43% até 2030. Para alcançar esse objetivo, o Brasil se comprometeu, entre outros, a aumentar a participação sustentável de bioenergia, como biodiesel, na sua matriz energética para aproximadamente 18% e alcançar uma participação estimada de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética até 2030. É importante frisar que o acordo oferece mecanismos obrigatórios para avaliar e revisar o progresso das ações propostas pelos países em ciclos de cinco anos, exigindo, por exemplo, que os países atualizem regularmente seus compromissos, não permitindo regressões, apenas ampliação e aumento das metas de redução de emissões (MDA, 2019).

4.5 Biodiesel

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) define o biodiesel, através da Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014, como sendo "um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil". É uma fonte alternativa de energia, que possui propriedades físico-químicas similares ao diesel de petróleo, tendo como vantagens ser atóxico, renovável, menos poluente, reduzindo a quantidade de gases tóxicos emanados no meio ambiente, economicamente atrativo e competitivo, favorecendo a inclusão social através da criação de renda nas áreas urbanas através de cooperativas de catadores de óleo de gordura residual ou nas áreas rurais com o plantio de oleaginosas através da agricultura familiar. É um

biocombustível que pode ser utilizado em motores de combustão ciclo Diesel parcial ou integralmente, sem necessidades de adaptações ao motor (REHAN *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2018).

O biodiesel é oriundo de alquil éster de ácidos graxos, encontrados em óleos vegetais virgens ou já utilizados, ou mesmo em gordura animal, podendo ser sintetizado através da reação de transesterificação de triglicerídeos com um álcool, formando monoéster (biodiesel) e como subproduto o glicerol, em presença de um catalisador. A transesterificação ocorre em três etapas sucessivas e reversíveis, onde diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos surgem como intermediários e monoésteres são formados, como demonstrado na Figura 1 (MENEGHETTI *et al.*, 2013).

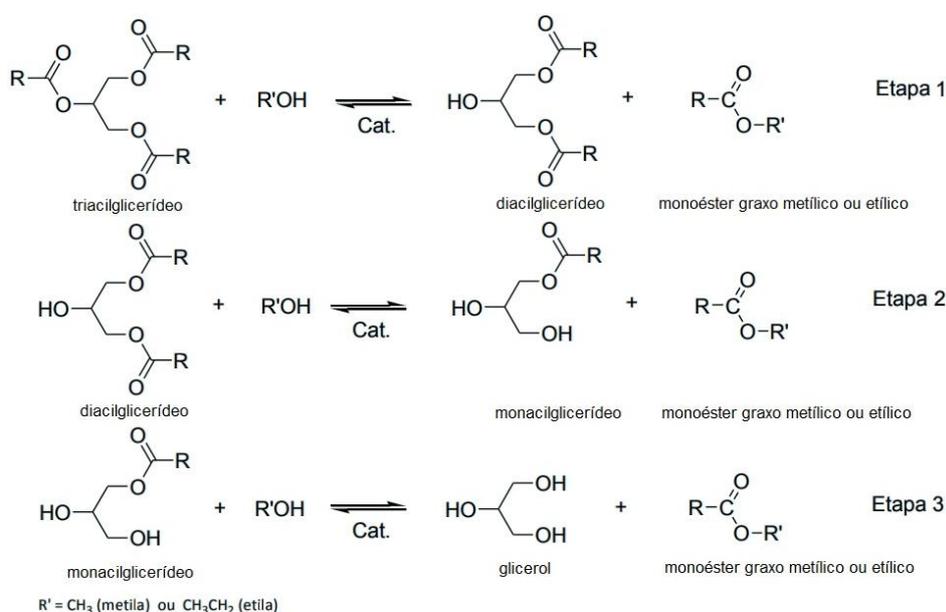


Figura 1: Etapas reacionais envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos

Fonte: MENEGHETTI *et al.*, 2013

Percebe-se através da Figura 1 que na síntese dos monoésteres é requerido três mols de álcool para cada mol de triacilglicerídeo, com intuito de favorecer a reação no sentido da formação dos produtos. Na Figura 2 está demonstrada a reação geral de transesterificação para síntese de biodiesel (AMBAT *et al.*, 2018).

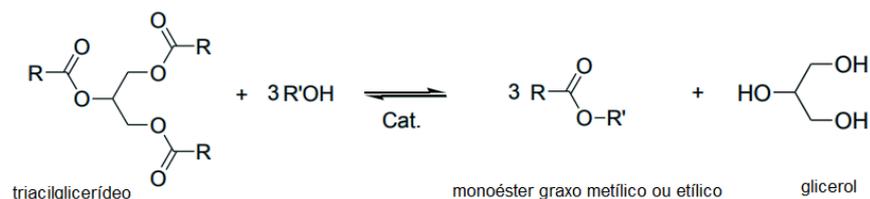


Figura 2: Reação geral de transesterificação para síntese de biodiesel

Fonte: MENEGHETTI *et al.*, 2013

4.5.1 Resíduos agroindustriais e matéria-prima para a produção de biodiesel

Devido ao crescimento da população, agregado ao desenvolvimento de novas tecnologias, a produção agroindustrial tem tido um crescimento expressivo, assim como sua participação no Produto Interno Bruto. Paralelamente, há também um aumento no volume da geração de resíduos agroindustriais, gerados a partir do processamento de, por exemplo, alimentos, madeira, celulose e couro, que podem causar problemas ambientais como contaminação de fontes potáveis, proliferação de doenças zoonóticas e emissão de gases tóxicos (TOLLER, 2016).

O órgãos reguladores ambientais, juntamente com os governos, em geral, impõem e aplicam leis no intuito de atenuar os impactos ambientais causados por esses resíduos. Nesse contexto, novas tecnologias vêm sendo desenvolvidas e empregadas no intuito de minorar essa problemática, e dentre elas estão aquelas que se utilizam de resíduos agroindustriais para produzir energia elétrica ou mesmo criar produtos, resultando em melhorias que vão desde a inclusão social até a atenuação dos impactos ambientais (MORAES *et al.*, 2017).

Dentre os resíduos agroindustriais gerados no Brasil, encontramos o óleo de gordura residual (OGR), a casca de ovo e a casca de coco. A falta de um destino correto para o descarte desses resíduos e seu potencial como matéria-prima, estimula sua utilização com viés mais nobre.

4.5.1.1 Oleaginosas

A produção de vegetais no Brasil é parte essencial da economia do país, gerando emprego e renda em diversos setores, seja no meio rural ou urbano. Seus derivados consolidaram o país como um dos maiores produtores e exportadores do mundo e possuem grande importância nos setores alimentício, cosmético, energia, entre outros. Dentre as principais culturas cultivadas no país estão as oleaginosas, vegetais contendo altos índices de

óleos e gordura, formados basicamente de triglicerídeos derivados de ácidos graxos (OLIVEIRA & COELHO, 2017; THOAI, 2017).

A Tabela 2 demonstra a participação das principais oleaginosas na produção de biodiesel no Brasil entre 2012 e 2016, incluindo o óleo de gordura residual. Em 2016, a maior participação foi do óleo de soja, com 3.020.819 m³ de óleo, seguida do óleo de algodão com participação de 39.628 m³. O óleo de gordura residual é o terceiro insumo mais importante na produção de biodiesel no país, com participação de 26.101 m³ (BEN, 2017).

Tabela 2 – Produção de biodiesel por oleaginosa

Insumo (m ³)	2012	2013	2014	2015	2016
Óleo de Soja	-2.105.334	-2.231.464	2.625.558	-3.061.027	-3.020.819
Óleo de Palma	-5.230	-9.990	-1.026	- 3.336	-15.534
Óleo de Algodão	-116.736	-64.359	-76.792	-78.840	-39.628
Óleo de Canola	-501	0	0	-158	- 7.34
Óleo de Gordura Residual	-11.713	-27.711	-22.110	-16.935	-26.101

Fonte: BEN 2017 (adaptado)

4.5.1.2 Óleo de Gordura Residual (OGR)

Em geral, para a cocção de alguns alimentos, são utilizados óleos vegetais comestíveis, como soja, canola, palma, entre outros. Outrora, depois da cocção, o óleo de gordura residual era descartado na natureza. Porém, estudos vêm sendo desenvolvidos sobre viabilidade desse tipo de óleo em relação à sua utilização como matéria-prima para produção de biodiesel (SAHAR *et al.*, 2018).

O interesse gerado na utilização desse tipo de óleo é pelo fato de que até 80% do custo de produção do biodiesel é devido à utilização de óleos virgens (plantio, cultivo e extração) e a reutilização do OGR permitiria reduzir drasticamente esse valor. Paralelamente há uma maior preservação do meio-ambiente, visto que o descarte adequado evitaria o entupimento de tubulações de esgoto e consequentemente contribuiria na redução do uso de agentes químicos para a manutenção dos mesmos, além de contribuir na redução de enchentes urbanas, favorecendo a drenagem de águas, e manutenção da vida, pois, o óleo mal descartado impermeabiliza e impossibilita a drenagem e o acesso a oxigênio por seres vivos (JIANG & ZHANG, 2016).

O OGR é agente de inclusão social e fonte de renda para famílias carentes, tendo valor comercial, e de grande interesse na indústria, sendo uma das matérias-primas mais importantes para a produção de biodiesel no Brasil. Contudo pode apresentar adversidades quanto ao uso, devido à quantidade de impurezas sólidas, alto índice de umidade e acidez, que favorecem a saponificação do produto e conseqüentemente reduz o número de triglicerídeos aptos a reação com o álcool (ULLAH *et al.*, 2015).

O OGR foi utilizado no trabalho de ALI *et al.* (2017) para produção de biodiesel com rendimento de 84% utilizando *Pseudomonas aeruginosa* FW_SH-1 como catalisador, metanol a uma razão molar de 3:1 em relação ao OGR, a uma temperatura de 44,2°C, rotação de 170 rpm, durante um tempo de 24 horas.

No trabalho de CHEN *et al.* (2017), também foi utilizado OGR como um dos reagentes para produção de biodiesel. Os autores utilizaram como catalisador a enzima *Pseudomonas mendocina*, razão molar metanol/óleo de 3.74:1, sob temperatura de 35°C durante 48h, obtendo 98,1% de rendimento.

GUPTA & RATHOD (2018) em seu trabalho, sintetizaram biodiesel derivado de OGR e metanol com 94.86% de rendimento, utilizando aparelho de micro-ondas para aquecimento da reação a 62°C, com 1,03% (em relação a massa do óleo) do catalisador digliceróxido de cálcio.

4.5.1.3 Etanol

O etanol é uma importante matéria-prima para produção de biodiesel por possuir em sua composição aceptores do radical acil, presente no triglicerídeo do óleo vegetal, ter menor massa molar, que facilita a reação com o triglicerídeo, além de possuir alta solubilidade e fácil separação com o subproduto (MUSA, 2016).

No ano de 2017, a produção de etanol alcançou a marca de 28.276,4 mil m³. Do total produzido 41,5% (11.727,3 mil m³) está relacionado ao etanol anidro, sendo mais comum seu uso na mistura com a gasolina tipo A para formar a tipo C (portaria nº 143 da ANP) e na produção de biocombustível (BEN, 2017).

Possui vantagens como tecnologia e processos de produção consolidados, aceitação pelo mercado consumidor, ser produzido por fontes renováveis, reagente consolidado na produção do biodiesel e ecologicamente mais aceito.

Pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o uso do etanol como precursor na produção de outros combustíveis como hidrogênio (OLIVEIRA *et al.*, 2017) e butanol (CIMINO *et al.*,

2018), como combustível alternativo para transporte automotivo (SAKTHIVEL *et al.*, 2018), como agente desinfetante viral (KAMPF, 2018), entre outros.

Kochepka *et al.*, 2015, utilizaram em seu trabalho etanol na produção de biodiesel juntamente com óleo de gordura residual como reagente, obtendo, depois de 10 horas de reação, um rendimento de 77.2%.

Também para produção de biodiesel o etanol foi usado como reagente, juntamente com óleo de karanja, no trabalho de Verma & Sharma (2016), onde os autores conseguiram rendimento de 77.4% em duas horas de reação.

4.5.2 Catalisadores Heterogêneos

Catalisadores são substâncias químicas, naturais ou sintetizadas, utilizadas para modificar a velocidade de uma reação química sem participar do produto final. Por desempenharem função fundamental em processos e produção industrial, há uma constante busca para sintetizar novos catalisadores ou mesmo aprimorar os que já existem com intuito de atender diversas demandas, dentre elas a redução de custos dos processos e os impactos ambientais na formação dos produtos (PETROV *et al.*, 2012).

Na produção de biodiesel, o catalisador se faz imprescindível, tanto na aceleração do processo reacionário como na diminuição dos custos de produção (FAROOQ, 2018).

4.5.2.1 Catalisadores Heterogêneos a base de CaO derivados de Casca de Ovo

O CaO é um composto químico largamente utilizado pela indústria para tratamento de solos ácidos, na metalurgia extrativista, argamassa na construção civil, em tintas para pintura, entre outros. É um sólido branco, cáustico e alcalino a temperatura ambiente, geralmente derivado de materiais que contém carbonato de cálcio (CaCO₃) como a casca de ovo de galinha, sendo extraído através de decomposição térmica a temperatura em torno de 900°C (WERLE *et al.*, 2014; HOPPE FILHO *et al.*, 2017).

No Brasil o ovo de galinha é um dos alimentos mais consumidos, sendo importante fonte de vitaminas, proteínas e minerais. Seu principal subproduto é casca de ovo, onde em 2017 foram produzidas mais de 2 milhões de toneladas (IBGE, 2017).

Segundo MICICOVÁ *et al.* (2016), a casca de ovo é um compósito biocerâmico, natural, formado por material orgânico e mineral. É constituído por camadas, sendo a mais

exterior de natureza calcária. É composta quimicamente por 94% de carbonato de cálcio, possuindo ainda em pequenas proporções, fosfato de cálcio e carbonato de magnésio.

Atualmente, a casca de ovo é utilizada como fonte de cálcio para outras aplicações como correção de pH de solo (RODRIGUES & ÁVILA, 2017), absorção de gás carbônico disperso no meio ambiente (SACIA *et al.*, 2013), complemento alimentar devido ao alto teor de cálcio (NAVES *et al.*, 2007) e como catalisador para produção de biodiesel (FAROOQ, 2018).

Kouzu (2008), descreve que o mecanismo de transesterificação através do CaO se dá quando os sítios básicos presentes no catalisador retiram o próton do álcool formando um ânion metóxido. Este por sua vez reage com o grupo carbonila presente no triacilglicerol formando um composto alcóxicarbonila. Em seguida a alcóxicarbonila é decomposta nas moléculas de éster e diglicerídeo e podendo iniciar um novo ciclo catalítico com a formação de monoglicerídeos que serão convertidos em éster e glicerina. A Figura 3 demonstra o processo catalítico através da utilização de óxido de cálcio.

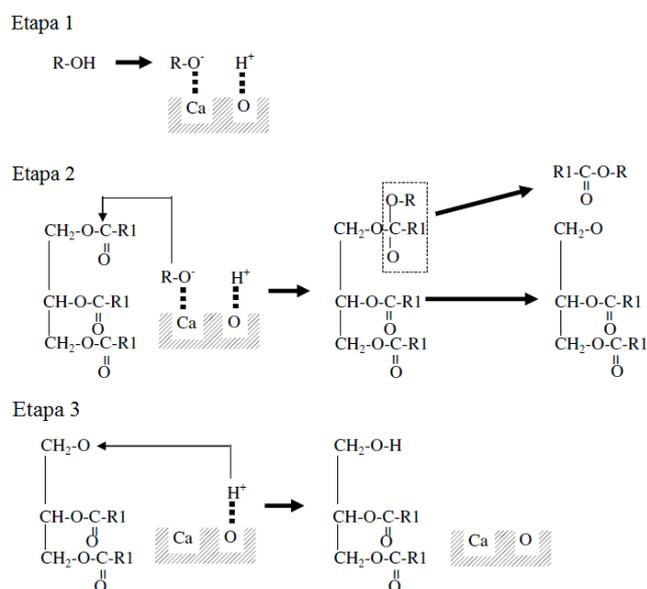


Figura 3: Mecanismo de catálise heterogênea utilizando CaO (KAOZU *et al.*, 2008)

Assim como no óxido de cálcio e outros óxidos metálicos alcalino-terrosos, a atividade catalítica pode ser comprometida se houver uma grande presença de ácidos graxos livres (AGL), visto que os mesmos reagem primordialmente com o catalisador no início da transesterificação, neutralizando-o, formando sabões e emulsificando o produto da reação. Logo, há necessidade de remoção dos AGL na matéria-prima para assegurar a atividade catalítica e o rendimento da reação (ULLAH *et al.*, 2015).

JOSHI *et al.* (2015) produziram biodiesel de óleo de pinhão-mansão e karanja com rendimento máximo de 69.65% e 65.8%, respectivamente, utilizando dolomita e CaO derivado de casca de ovos de galinha, sob temperatura de 65°C, com tempo de reação de 2h e 5% de massa de catalisador em relação a massa total de óleo.

Recentemente TEO *et al.* (2017), produziram biodiesel de óleo de pinhão-mansão utilizando CaO derivado de casca de ovo de galinha, onde a melhor condição experimental foi obtida quando o tempo de reação foi de 2h, com razão molar metanol/óleo de 6:1, temperatura de 90°C, obtendo 98% de conversão.

4.5.2.2 Catalisadores Heterogêneos a base de Casca de Coco

O Brasil detém aproximadamente 30% da produção mundial de coco derivado do coqueiro (*Cocos nucifera* Linn), sendo responsável por uma produção em torno de 2 milhões de toneladas deste insumo, 4º maior produção do mundo. No país, o coco é largamente utilizado como matéria-prima em uso culinário e na indústria com a produção de óleos, leite, sabão e mercado de água. Todavia, somente o endocarpo carnoso e água de coco possuem interesse comercial, sendo que a casca (mesocarpo) é pouco explorada e comumente descartada, tanto em áreas urbanas como rurais. O descarte indevido das cascas gera refugo e serve de alimento para pragas nocivas ao homem como mosquitos, baratas, ratos, moscas, que podem causar doenças como dengue, leptospirose, febre tifoide e dengue (PIMENTA *et al.*, 2015).

A casca de coco é formada por lignina, celulose e hemi-celulose, compostos que dão constituição fibrosa a casca, conferindo importantes propriedades como biodegradabilidade, dureza, atoxidade e durabilidade (ARSYAD, 2015).

Alternativas tecnológicas sobre reaproveitamento das cascas de coco, devido à suas propriedades, vêm sendo estudadas e propostas. Dentre estas alternativas estão a fabricação de artesanato, a produção de substratos para plantio (KRAUSE *et al.*, 2017), mantas para proteção do solo (BRAGA *et al.*, 2017), bioetanol (CABRAL *et al.*, 2016) e biodiesel (THUSHARI *et al.*, 2019).

A casca de coco pode ser convertida energeticamente através de processos térmicos, submetendo-a a ação do calor em ambiente fechado, com pequena quantidade ou exclusão total de ar, onde são liberados gases e vapores de água, até transformá-la em compostos mais simples como carvão vegetal, podendo ser utilizado como suporte para catalisadores, por ser

um material resistente a temperaturas, atrito e possuir grande área superficial, o que promove contato com os reagentes (GRATUITO *et al.*, 2008; SANTOS & HATAKEYAMA, 2012; HIDAYU & MUDA, 2016).

Segundo CORDEIRO *et al.* (2011), sólidos que possuem sítios básicos ativos estão sendo largamente estudados como potenciais catalisadores na síntese de biodiesel. Os autores ainda relatam que a interação do catalisador heterogêneo básico com o álcool favorece o ataque nucleofílico a molécula de triglicerídeo, formando uma molécula de éster e uma base ionizada, que é regenerada ficando disponível para participar de um novo ciclo de catálise. A Figura 4 demonstra a interação entre o sítio básico do catalisador com uma molécula de álcool em uma reação de transesterificação.

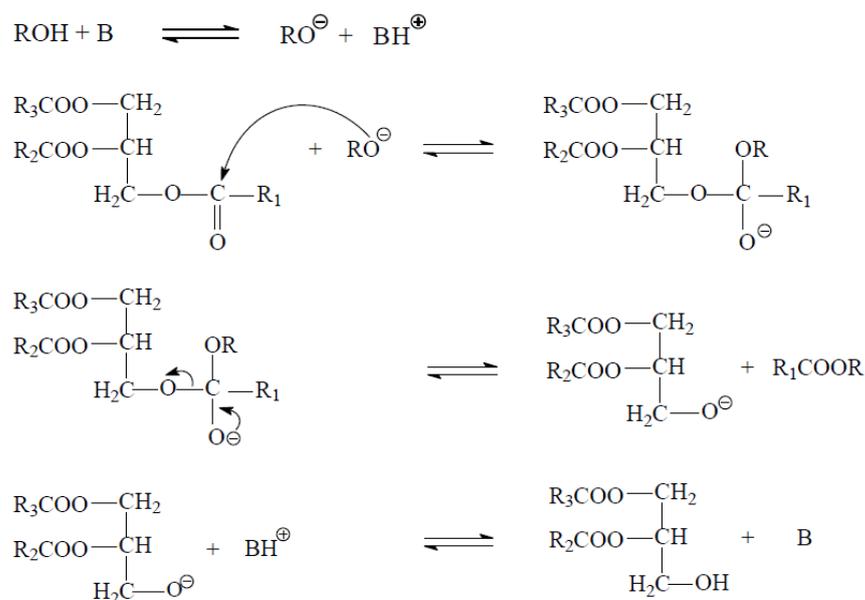


Figura 4: Mecanismo de catálise heterogênea básica (CORDEIRO *et al.*, 2011)

Em 2014, os pesquisadores VADERY *et al.* (2014) utilizaram cinzas de casca de coco como catalisador para produção de biodiesel de óleo de pinhão-mansão com rendimento máximo durante 3h de reação, uso de 5% de catalisador (em relação a massa do óleo) e razão molar de 15:1 (metanol/óleo).

4.6 Arduino

O Arduino é uma placa eletrônica prototipada que contém um microcontrolador programável. Possui entradas e saída de sinais analógicos e digitais, onde são conectados dispositivos eletrônicos, possibilitando a interação do mesmo com o ambiente a ser estudado.

Através da conexão USB na placa é possível escrever o algoritmo no microprocessador. A linguagem de programação é baseada em C++ e o programa que compila o algoritmo é o Arduino IDE (*Integrated Development Environment*). Pode ser utilizado no desenvolvimento de objetos interativos, fazendo o controle de vários elementos de saída através do processamento de sinais de entrada. Tanto o hardware (placa) quanto o software (IDE) são gratuitos e de acesso público (ALI *et al.*, 2016).

Diversas utilizações deste dispositivo eletrônico vêm sendo estudadas nas mais diversas áreas como domótica (IYER *et al.*, 2015), meteorologia (KATYAL *et al.*, 2016), segurança residencial (PANDE *et al.*, 2017), robótica (BALATHANGAM *et al.*, 2017), monitoramento de sinais cardíacos (MALLICK & PATRO, 2016) e controle de nível em processos (CHABNI *et al.*, 2017).

4.7 Sistema Fotovoltaico

Para suprir a demanda de energia elétrica mundial de maneira sustentável, tecnologias têm sido desenvolvidas e implementadas na utilização de energia limpa e renovável. Dentre essas tecnologias, estão os painéis fotovoltaicos, que são materiais constituídos essencialmente por semicondutores, gerando energia elétrica devido ao efeito fotoelétrico, onde fótons com energias maiores que a energia de banda do semicondutor são absorvidos promovendo elétrons da banda de valência para banda de condução (SHANKS *et al.*, 2016).

No Brasil, entre 2014 e 2016, houve um aumento de aproximadamente 14% na produção de energia elétrica derivada de painéis fotovoltaicos instalados, totalizando 53,6 GWh de geração e 56,9 MW de potência instalada respectivamente, com forte tendência a um aumento anual, consolidando esta área com uma das mais importantes no setor de energia brasileiro e paralelamente corroborando com as políticas de preservação do meio ambiente (BEN, 2017).

Além da participação em grandes centrais de produção de energia elétrica, os sistemas fotovoltaicos vêm sendo estudados em diversas outras aplicações como fontes de produção de energia em veículos automotivos (CASTRO *et al.*, 2017), iluminação pública (LIU, 2014), telecomunicação (ALSHARIF & KIM, 2016), satélites (LINCOT, 2016) e auxílio energético no bombeamento residencial de água (SHAO *et al.*, 2018).

4.8 Sistema Termossifão

O uso do termossifão, coletor solar plano fixo que absorve a energia da radiação solar, converte a mesma em calor e transfere parte dessa energia para o fluido em seu interior, que é então armazenada e/ou posteriormente utilizada, vem sendo estudado como alternativa para aquecimento de água, por não gerar gases tóxicos, ter componentes de baixo custo e fácil instalação, reduzindo assim a demanda por energia elétrica em residências e estabelecimento comerciais e, conseqüentemente, o uso de usinas poluidoras como a termoelétrica e nuclear (ALTOÉ *et al.*, 2012; GARNIER *et al.*, 2018).

Seu funcionamento consiste no surgimento de forças de empuxo no fluido capazes de superar a influência de forças viscosas, devido à combinação de um gradiente de densidade surgido com a presença de um gradiente de temperatura e do excesso da força gravitacional na parte mais densa do fluido, onde há então descolamento do mesmo, propiciando um padrão de circulação. Esse fenômeno é nomeado de convecção natural (INCROPERA *et al.*, 2011).

Os coletores solares planos podem ser divididos em dois grupos: os de circulação forçada, quando a diferença de densidade não é suficiente para deslocar o fluido no sistema, sendo necessário bombeamento, e os de circulação natural, quando há a circulação de água no sistema sem a necessidade de bombeamento, utilizando o princípio da diferença de densidade devido à diferença de temperatura no coletor, ocorrendo assim uma movimentação do fluido por convecção natural (EMAMI, 2012).

O conjunto de componentes do termossifão geralmente inclui, além da placa absorvedora, tubos e conexões e um tanque para armazenamento do fluido. As placas, geralmente, são dispostas com uma inclinação igual à latitude local ou acrescida até 10°, com intuito de aumentar a absorção de radiação solar ao longo do ano, devido às mudanças angulares entre o sol e a terra ao longo do ano (QIN *et al.*, 2015).

NASPOLINI & RÜTHER (2017) em seu trabalho, estudaram o impacto no consumo de energia elétrica em um condomínio com 90 unidades consumidoras com a instalação de um sistema de termossifão de 1,4m² de área para aquecimento de 100L de água. Os resultados demonstram uma redução no consumo anual de 198kWh, evitando custos pagos com energia elétrica.

HOFFMAN & NGO (2018) em seu trabalho, afirmam que o uso do termossifão para aquecimento de água em lugares frios ajudam na higiene pessoal e conseqüentemente prevenção de doenças. Em seu trabalho os autores utilizaram termossifão de 1,02 m² para aquecimento de 114L de água, obtendo ganhos de temperatura de até 17.7 °C.

4.8.1 Radiação Solar Incidente em uma Placa Plana Inclinada Fixa (I_T)

A radiação solar global horária (I) que incide na superfície da terra é composta pelas radiações direta (I_b), radiação recebida sem ter sido espalhada pela atmosfera e difusa (I_d), radiação que sofreu reflexão ou espalhamento na atmosfera (devido ao contato com moléculas de gases e partículas de aerossóis e poeira), e o conhecimento de sua intensidade é de extrema importância para determinação do desempenho de equipamentos que utilizam a energia solar. Já a radiação solar incidente em uma superfície inclinada (I_i) é composta pela radiação direta, difusa e refletida pelo solo (SCOLAR *et al.*, 2004).

A radiação absorvida por uma superfície inclinada (I_i), disposta em uma determinada localização na terra, devido ao movimento relacionado ao sol e a terra, que gera variações nas relações geométricas entre os raios solares, sofre influência de diversos ângulos como o da latitude local (ϕ), inclinação da placa em relação à superfície horizontal (τ), ângulo azimutal de superfície (γ), formado entre a projeção reta normal à superfície no plano horizontal e a direção Norte-Sul, ângulo zenital (θ_z), formado entre o zênite e os raios solares, ângulo de altitude solar (φ), formado entre os raios solares e sua projeção na superfície inclinada e o ângulo de declinação solar (δ), formado entre o plano do equador da terra e o plano do equador do sol, variando entre $-23,45^\circ \leq \delta \leq 23,45^\circ$, sendo:

$$\delta = 23,45 \times \text{sen} \left[\frac{(360 \times (284 + n))}{365} \right] \quad (1)$$

onde n é o dia juliano (GARCIA *et al.*, 2016).

A mesma radiação ainda sofre influência do ângulo de por do sol (ω), representado por:

$$\omega = \cos \omega^{-1}(-\tan \phi \times \tan \delta) \quad (2)$$

do ângulo de incidência (θ), formado entre o ângulo de radiação direta e o ângulo normal à superfície inclinada (Figura 4), representado por:

$$\begin{aligned} \cos \theta = & \text{sen} \delta \text{sen} \phi \cos \tau - \text{sen} \delta \cos \phi \text{sen} \tau \cos \gamma + \cos \delta \cos \phi \cos \tau \cos \psi + \\ & + \cos \delta \text{sen} \phi \text{sen} \tau \cos \gamma \cos \psi + \cos \delta \text{sen} \tau \text{sen} \gamma \text{sen} \psi \end{aligned} \quad (3)$$

que quando a superfície é inclinada em direção ao equador ($\gamma = 0$), torna-se

$$\cos \theta = \cos \delta \cos(\phi - \tau) \cos \psi + \sin \delta \sin(\phi - \tau) \quad (4)$$

onde, ψ é o ângulo horário, descrito por:

$$\psi = (t - 12) \times 15 \quad (5)$$

e t é o hora do dia (KHATIB & ELMENREICH, 2015). Na Figura 5 estão representadas as relações angulares entre o sol e a terra.

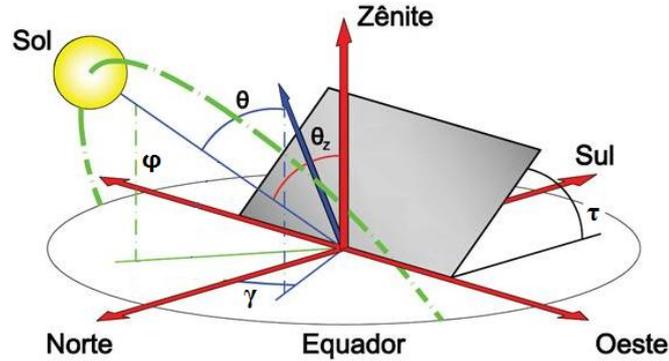


Figura 5: Representação das relações angulares entre o sol e a terra.

É possível então calcular a radiação solar no topo da atmosfera (I_0), dado por:

$$I_0 = 37,6 \times \left[1 + 0,033 \cos\left(\frac{360 \times n}{365}\right) \right] \times \left[\frac{\pi}{180} \times \omega \times \text{sen} \phi \text{sen} \delta + \cos \phi \cos \delta \text{sen} \omega \right] \quad (6)$$

e, conseqüentemente, o índice de claridade k_T , razão entre a radiação solar global horária (I) e a radiação solar no topo da atmosfera (I_0),

$$k_T = \frac{I}{I_0} \quad (7)$$

necessário para o cálculo das radiações direta (I_b) e difusa (I_d), onde:

$$\frac{I_d}{I} = 1,0 - 0,232k_T + 0,0239 \text{sen}(\varphi) - 0,000682T_A + 0,0195 \left(\frac{u}{100} \right), \text{ para } 0 < k_T < 0,3 \quad (8)$$

$$\frac{I_d}{I} = 1,329 - 1,716k_T + 0,267 \text{sen}(\varphi) - 0,00357T_A + 0,0106 \left(\frac{u}{100} \right), \text{ para } 0,3 < k_T < 0,78 \quad (9)$$

$$\frac{I_d}{I} = 0,426k_T - 0,256 \text{sen}(\varphi) - 0,00349T_A + 0,0734 \left(\frac{u}{100} \right), \text{ para } 0,78 < k_T \quad (10)$$

onde, T_A é a temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$) e u é a umidade relativa do ar (%) (DERVISH & MAHDAVI, 2012).

Por fim, o cálculo da radiação absorvida por uma superfície inclinada (I_t) é dado por:

$$I_t = I_b \times R_b + I_d \times \left(\frac{1 + \cos \tau}{2} \right) + I \times \rho \times \left(\frac{1 + \cos \tau}{2} \right) \quad (11)$$

onde, I_b é a radiação direta em W/m^2 , $R_b = \cos(\theta)/\cos(\theta_z)$ é o fator de correção devido à mudança no ângulo de incidência dos raios solares sobre a superfície inclinada, I_d é a radiação difusa em W/m^2 , $(1 + \cos \beta)/2$ é a componente da radiação difusa em uma superfície

inclinada em relação ao solo, I é a radiação solar global horária, ρ é refletividade do solo e $(1 - \cos \beta)/2$ é a componente da radiação refletida pelo solo (KALOGIROU, 2004).

4.8.2 Balanço de Energia e Eficiência da Placa Absorvedora

A energia transferida para a placa coletora, através da absorção da radiação solar, aquecerá o fluido causando um gradiente de temperatura na direção do fluxo, sendo que o transporte de energia devido à variação de temperatura na placa coletora, e conseqüentemente no fluido, está associado a quantidade de radiação incidente (I_T) na área receptora da mesma e perdas por convecção forçada, devido ao vento, e radiação entre a placa e o ambiente, assim como perdas por convecção natural pelo transporte do fluido. Dessa forma, o balanço de energia na placa coletora é dado por (DUFFIE & BECKMAN, 2013):

$$Q_U = A_C I_T - Q_{Cv} - Q_{Rd} - Q_{Cn} \quad (12)$$

onde, Q_U é o calor útil entregue ao fluido, I_T é a radiação solar incidente em uma superfície inclinada em W/m^2 , A_C é a área do placa coletora em m^2 , Q_{Cv} , Q_{Rd} e Q_{Cn} representam as perdas, em Watts, por convecção forçada na superfície da placa devido ao vento, por radiação também na superfície da placa e por convecção natural do ar na superfície da placa. As perdas devido à condução foram desconsideradas visto que a espessura da placa é pequena, assim como as perdas nas laterais. Vale salientar que a superfície inferior da placa está próxima ao solo e a temperatura da mesma é maior que a do ambiente, por isso as perdas por convecção na parte inferior da placa foram desconsideradas. Sendo assim, temos que as perdas por convecção forçada devido ao vento, em Watts, é dada por (DUFFIE & BECKMAN, 2013):

$$Q_{Cv} = A_c \times h_v \times (T_s - T_A) \quad (13)$$

onde, A_C é a área do placa coletora em m^2 , T_s é a temperatura na superfície da placa absorvedora em graus $^{\circ}C$, T_A é a temperatura ambiente em graus $^{\circ}C$ e h_v é o coeficiente de transferência de calor por convecção associado ao vento em $W/m^2 \cdot K$, sendo:

$$h_v = 5,7 + 3,8 \times v \quad (14)$$

em que v é a velocidade do vento local em m/s (STANCIU, 2017).

As perdas por radiação levam em consideração as trocas de energia entre a superfície da placa e o ambiente, visto que a placa absorvedora é tratada como um corpo absorvedor não

ideal, emitindo assim parte da radiação solar absorvida em forma de radiação infravermelha. Consideramos então a perda, em Watts:

$$Q_{Rd} = \sigma \times A_C \times \varepsilon \times (T_S^4 - T_A^4) \quad (15)$$

onde, σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$), A_C é a área do placa coletora em m^2 , ε é a emissividade do material, T_S é a temperatura na superfície da placa absorvedora em graus $^\circ\text{C}$ e T_A é a temperatura ambiente em graus $^\circ\text{C}$ (PHIRAPHAT *et al.*, 2017).

Quanto às perdas por convecção natural, é importante salientar que existem parâmetros adimensionais que governam o escoamento e a transferência de calor. São eles o número de Grashof, medida da razão entre a força de empuxo e as forças viscosas que atuam no fluido, sendo igual a:

$$Gr = \frac{g \times \beta \times (T_S - T_A) \times L^3}{\nu^2} \quad (16)$$

onde, g é a aceleração da gravidade em m/s^2 , β é o coeficiente de expansão volumétrica do fluido em K^{-1} , T_S é a temperatura na superfície da placa absorvedora em graus $^\circ\text{C}$, T_A é a temperatura ambiente em graus $^\circ\text{C}$, sendo L o comprimento da placa absorvedora e ν^2 a viscosidade cinemática do fluido em m^2/s e o número de Prandtl, medida da efetividade relativa dos transportes, por difusão, de momento e de energia no interior das camadas limite de velocidade e térmica, sendo dado por:

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (17)$$

onde, ν é a viscosidade cinemática em m^2/s e α é a difusividade térmica em m^2/s (EDALATPOUR & SOLANO, 2017).

É comum relacionar a magnitude relativa às forças de empuxo e viscosas no fluido em termos do número de Rayleigh, que é o produto dos números de Grashof e Prandtl.

$$Ra = Gr \times Pr \quad (18)$$

Por sua vez, o número de Rayleigh está relacionado com outro importante parâmetro, o número de Nusselt, que é igual ao gradiente de temperatura adimensional na superfície da placa absorvedora e fornece uma medida da transferência de calor por convecção na mesma. Através do número de Nusselt, é possível calcular o coeficiente de transferência de calor por convecção natural no fluido h_f e, conseqüentemente, as perdas térmicas (ELSHARBINY *et al.*, 2017).

É possível calcular o número de Nusselt médio (\overline{Nu}) através de duas correlações (modelos). A primeira, sugerida por Azevedo & Sparrow (1985), independe do ângulo de inclinação da placa absorvedora (desde que o mesmo esteja entre $0^\circ \leq \tau \leq 45^\circ$):

$$\overline{Nu} = 0,645 \left[Ra \times \left(\frac{S}{L} \right) \right]^{\frac{1}{4}} \quad (19)$$

onde, S é a distância entre as placas absorvedoras em metros e L o comprimento da placa absorvedora também em metros. A segunda, sugerida por Hollands *et al.* (1975), dependente do ângulo de inclinação da placa absorvedora (τ), que deve variar entre $0^\circ \leq \tau \leq 70^\circ$, mas independe de S ou L :

$$\overline{Nu} = 1 + 1,44 \left[1 - \frac{1708}{Ra \times \cos \tau} \right] \left[1 - \frac{1708 (\sin 1,8\tau)^{1,6}}{Ra \times \cos \tau} \right] + \left[\left(\frac{Ra \times \cos \tau}{5830} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (20)$$

Através do número de Nusselt, calculamos o coeficiente de transferência de calor por convecção natural no fluido h_f em $W/m^2 \cdot K$:

$$h_f = \frac{\overline{Nu} \times k}{L} \quad (21)$$

onde, k é a condutividade térmica do fluido ($W/m \cdot K$) e L o comprimento da placa absorvedora, em metros. As perdas de energia por convecção natural são então calculadas através da correlação:

$$Q_{Cn} = A_C \times h_f \times (T_S - T_A) \quad (22)$$

onde, Q_{Cn} é a perda de energia por convecção natural em Watts, T_F é a temperatura de saída do fluido na placa absorvedora e T_E é a temperatura de entrada do fluido na placa absorvedora.

O calor útil entregue ao fluido Q_U , em Watts, pode ainda ser calculado através da correlação empírica:

$$Q_U = \dot{m} \times c_p \times (T_F - T_E) \quad (23)$$

onde, \dot{m} é vazão mássica em kg/s , c_p é o calor específico do fluido, T_F é a temperatura de saída do fluido na placa absorvedora e T_E é a temperatura de entrada do fluido na placa absorvedora (SIVAKUMAR *et al.*, 2012).

Os resultados utilizando os modelos teóricos e o empírico foram estudados neste trabalho.

Através da razão entre o calor útil entregue ao fluido Q_U em um determinado período e a radiação solar incidente em uma superfície inclinada (I_T) no mesmo período, é possível então calcular a eficiência da placa coletora:

$$\eta = \frac{Q_U}{A_C \times I_T} \times 100\% \quad (24)$$

onde, Q_U é o calor útil entregue ao fluido em Watts, A_C é a área do placa coletora em m^2 e I_T é a radiação solar incidente em uma superfície inclinada em W/m^2 (BHOWMIK & AMIN, 2017).

4.9 Concentrador Solar

Os resíduos produzidos nas residências, comércio e indústria, são uma séria problemática econômica e ambiental. Diariamente, são coletadas no Brasil entre 180 e 250 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos e com altos custos para seu tratamento e destinação. O gerenciamento errado desse montante favorece o entupimento de bueiros, canais pluviais, e o surgimento de vazadouros, que conseqüentemente geram impactos diretos ao meio-ambiente, comprometendo a qualidade de mananciais, lençóis freáticos e do solo devido à formação de líquido derivado do acúmulo e decomposição de materiais orgânicos (compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio), presença de agrotóxicos, metais pesados, síntese de gases tóxicos, entre outros, e a saúde da população, como proliferação de pragas, doenças pulmonares, anomalias congênitas e câncer (GOLVEIA, 2012; SOARES *et al.*, 2017).

A radiação solar captada pelo concentrador pode ser utilizada na forma de minorar essa problemática, através da redução do acúmulo de resíduos sólidos com a queima do material, objetivando a redução de matéria orgânica de uma amostra ou montante com intuito de torná-la menos tóxica. Essa técnica ainda tem a vantagem de diminuir o volume dos resíduos e massa em cerca de 90% e 15%, respectivamente (KIM & JEONG, 2017).

Concentradores solares são equipamentos providos de material reflexivo, absorvendo e transmitido radiação, permitindo sua transformação para utilização em aquecimento (podendo atingir mais de $1000^\circ C$ no foco) ou em outro tipo de energia útil. Os concentradores podem ser do tipo pontual, como a torre de concentração, foco fixo Scheffler, linear cilíndrico ou Fresnel, e os materiais reflexivos que o constituem são comumente vidro ou polímero espelhado e refletor aluminizado. São geralmente formados por dois componentes: concentrador e receptor (VILLAMIL *et al.*, 2013).

Aplicações dos concentradores solares envolvem esterilização de materiais (DRAVID *et al.*, 2012), uso em lasers (MATOS *et al.*, 2018), decomposição da água para produção de hidrogênio (RAO & DEY, 2017), produção de potássio para fertilização (MÜLLER *et al.*, 2018) e produção de algas (RAEISSADATI *et al.*, 2019).

Dentre os vários tipos de concentradores, o de foco fixo Scheffler, formado por uma estrutura metálica e um agrupamento de espelhos, vem sendo mais utilizado devido à possibilidade de ser acoplado ao mesmo um sistema de rastreamento solar, com a modificação do posicionamento do concentrador à medida que há mudanças angulares ao longo do dia entre o sol e a terra, para aumentar a capacidade de recebimento dos raios solares ao longo do dia, além de ser robusto e ter manutenção de fácil e baixo custo (KUMAR *et al.*, 2019).

O concentrador tipo Scheffler, ao contrário de concentradores parabólicos convencionais, tem sua forma baseada apenas em uma seção lateral de uma parábola, como mostra a Figura 6. Seu foco está no eixo de rotação do concentrador, onde permanece fixo no receptor, mesmo com alterações angulares entre o sol e a terra ao longo do dia (MUNIR *et al.*, 2010).

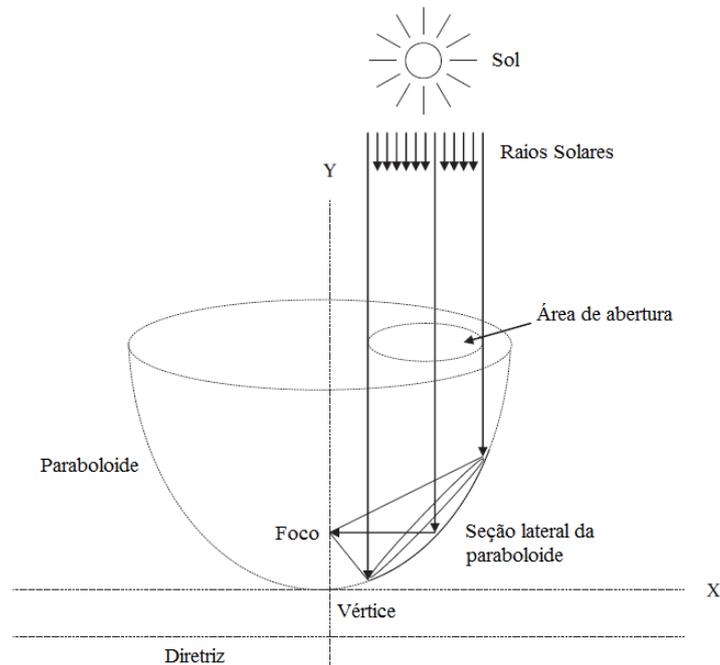


Figura 6: Representação da área de abertura e da área de captação da radiação solar do concentrador tipo Scheffler em um seção lateral de uma parábola (MUNIR *et al.*, 2010).

Para saber a quantidade de energia fornecida pelo concentrador é necessário calcular a área do mesmo através da equação:

$$A_s = \frac{8 \times \pi \times f^2}{3} \times \left\{ \left[\left(\frac{d}{4 \times f} \right)^2 + 1 \right]^{\frac{3}{2}} - 1 \right\} \quad (25)$$

onde, A_s é a área superficial do concentrador solar, em m^2 , f é o foco do concentrador, em metros, e d é o diâmetro do concentrado, em metros (BHASME & THOSAR, 2015).

A partir daí, calcula-se a área de abertura (A_a) do concentrador, área na qual os raios solares são refletidos perpendicularmente, e a tangente que passa na curva da parábola, nesse ponto, forma um ângulo de 45° (Figura 6):

$$A_a = A_s \times \cos \left(43,23^\circ - \frac{\delta}{2} \right) \quad (26)$$

onde, A_a é a área de abertura do concentrador solar, em m^2 , A_s é a área superficial do concentrador solar, em m^2 e δ é o ângulo de declinação solar (KUMAR *et al.*, 2019). Na Figura 7 está representada a parábola de um concentrador tipo Scheffler.

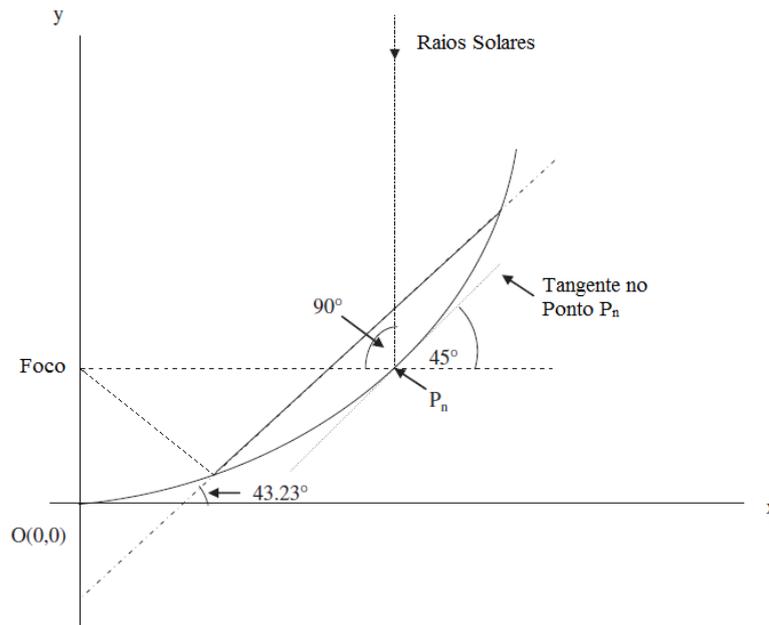


Figura 7: Representação da sessão da geometria de um concentrador tipo Scheffler com um inclinação de $3,23^\circ$ em relação a superfície (MUNIR *et al.*, 2010).

Em seguida, calcula-se o fator de concentração (C_R), razão entre a área de abertura (A_a) e a área do foco no material (que receberá a radiação concentrada) ou equipamento absorvedor (A_f), que descrito como a intensidade de energia concentrada em uma área advinda de um concentrador solar:

$$C_R = \frac{A_a}{A_f} \quad (27)$$

sendo A_f , calculada em m²:

$$A_f = \frac{\pi \times d^2}{4} \quad (28)$$

onde d é o diâmetro do foco, em metros.

A radiação incidente direta no concentrador solar, por m² de área de abertura (A_a) equivale a:

$$I_{b,CS} = F \times I_0 \times \cos\theta \quad (29)$$

Onde, F é uma função de controle tal que:

$$F = \begin{cases} 1, & \text{se } (\tau_c - \theta_c) \leq \tan^{-1}(\tan \theta_Z \times \cos \gamma_s) \leq (\tau_c + \theta_c) \\ 0, & \text{para outro caso} \end{cases} \quad (30)$$

θ é o ângulo de incidência na superfície do concentrador solar, para:

$$\cos\theta = \cos\delta \cos(\phi - \tau_c) \cos\psi + \sin\delta \sin(\phi - \tau_c) \quad (31)$$

τ_c é o ângulo de inclinação do concentrador solar, e γ_s é o ângulo azimutal solar, onde:

$$\gamma_s = (\text{signal}(\psi)) \times \left| \cos^{-1} \left(\frac{\cos\theta_Z \times \sin\phi - \sin\delta}{\sin\theta_Z \times \cos\phi} \right) \right| \quad (32)$$

O termo $\text{signal}(\psi)$ refere-se apenas ao sinal de ψ na hora do experimento.

Assim, a radiação total recebida pelo absorvedor, em W/m², é dada por (DUFFIE & BECKMAN, 2013):

$$I_{t,AB} = (I_{b,CS} \times \tau_{C,b} \times \alpha_{b,AB} + I_{d,CS} \times \tau_{C,d} \times \alpha_{d,AB} + I_{g,CS} \times \tau_{C,g} \times \alpha_{g,AB}) \times \rho^{\left(1 - \frac{1}{C_R}\right)} \quad (33)$$

$$I_{d,CS} = \begin{cases} \frac{I_d}{C_R} & \text{se } (\tau_c + \theta_c) < 90^\circ \\ \frac{I_d}{2} \times \left(\frac{1}{C} + \cos\tau_c \right) & \text{se } (\tau_c + \theta_c) > 90^\circ \end{cases} \quad (34)$$

$$I_{g,CS} = \begin{cases} 0 & \text{se } (\tau_c + \theta_c) < 90^\circ \\ \frac{G_d}{2} \times \left(\frac{1}{C} - \cos \tau_c \right) & \text{se } (\tau_c + \theta_c) > 90^\circ \end{cases} \quad (35)$$

onde, $\tau_{C,b}$, $\tau_{C,d}$ e $\tau_{C,g}$ são os valores da transmitância da radiação direta, difusa e refletida pelo solo no concentrador, $\alpha_{b,AB}$, $\alpha_{d,AB}$ e $\alpha_{g,AB}$ são os valores da absorbância da radiação direta, difusa e refletida pelo solo para o absorvedor advinda do concentrador solar, $I_{d,CS}$ e $I_{b,CS}$ são os valores da radiação difusa e refletida pelo solo no concentrador, em W/m², ρ é o valor de refletância do concentrador

5. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos e caracterizações foram realizados no LCEM do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP, no LSincrom – NUESC e Instituto de Catálise e Petroquímica de Madrid/Espanha. Os valores da radiação solar e umidade relativa do ar foram obtidos através dos dados publicados pelo INMET – Instituto Nacional de Meteorologia.

5.1 Catalisadores: Obtenção, Preparo e Caracterização

5.1.1 Obtenção e Preparo das Cascas de Ovo e Coco

As cascas de ovos utilizadas foram doadas por criadores de galinhas sem fins comerciais. Na calcinação das cascas de ovos, as mesmas foram lavadas com água destilada e toda a parte orgânica que ficava aderida à casca foi retirada manualmente. Após a lavagem, as cascas foram secas em estufa a 60°C durante 24h e em seguida trituradas com o auxílio de um almofariz e pistilo de ágata, peneirada com peneira 25 mesh e 50 mesh para redução da granulometria. Em seguida as amostras foram pesadas e colocadas na mufla para o processo de calcinação. A calcinação das cascas foi feita a 900°C por um período de 2 horas. Após a calcinação, o material era constituído de um pó fino de coloração branca. As amostras foram pesadas novamente, armazenadas em cadinhos de porcelana e colocadas em dessecador (NAVAJAS *et al*, 2013; PANDIT & FULEKAR, 2017). Devido à limitações em relação à área do concentrador solar não foi possível fazer a calcinação da casca de coco utilizando o mesmo.

A Figura 8 demonstra o processo de calcinação das cascas de ovos. Observa-se em (a) as cascas lavadas e secas e em (b) trituradas e peneiradas. O processo de calcinação utilizando mufla é observado em (c), enquanto (d) demonstra o material calcinado.

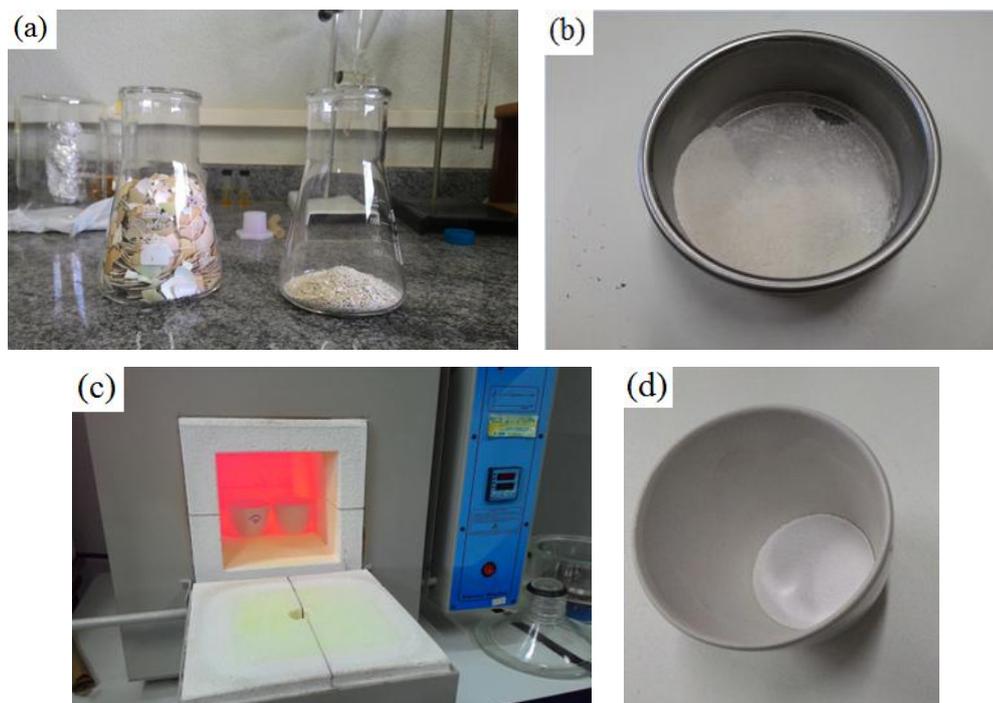


Figura 8: Estágios da preparação da calcinação da casca de ovo: (a) cascas lavadas e secas, (b) cascas trituradas e peneirada, (c) processo de calcinação e (d) cascas calcinadas.

As cascas de coco secas foram doadas por agricultores do município de Ilha das Flores-SE. A preparação inicial consistiu em moagem através de um triturador orgânico modelo TR-200 da marca Trapp, para redução do tamanho do sólido. Em seguida as amostras foram peneiradas com peneira de 25 mesh e lavadas com água destilada e secas em estufa durante a 60°C durante 24h, logo após pesadas, perfazendo um total de 200,54 g e acondicionadas em um dessecador (VADERY *et al.*, 2014).

A calcinação foi realizada durante um tempo de 3h, no dia 29/10/2017, na cidade de Aracaju/SE, iniciando-se a temperatura ambiente, utilizando um concentrador solar tipo Scheffler como fonte de aquecimento, já montado no LCEM-ITP-UNIT, formado por estrutura de aço e painéis espelhados, totalizando uma área de reflexão de aproximadamente 2,7 m², por uma forno (mufla solar) com volume interno aproximado de 12,81 L, com base retangular, construído com chapas de aço SAE 1020 de 3mm de espessura e com fibra cerâmica 1260 de 5,08 cm espessura entre as chapas internas e externas, também já montado nas dependências do LCEM-ITP-UNIT e um reator, com base circular, de aço inox 304, de 1 mm de espessura, com volume interno aproximado de 0,91 L. O reator foi posicionado dentro do forno com intuito de receber o foco do concentrador, visto que era nele que estavam as amostras a serem calcinadas, reduzindo as perdas por convecção forçada devido ao vento.

Imagens em infravermelho foram captadas utilizando uma Termocâmera modelo THT47 da HT Instruments para monitoramento da temperatura externa do reator. Logo após a calcinação, as amostras foram peneiradas com peneira de 50 mesh, armazenadas em cadinhos de porcelana e colocadas em dessecador.

Na Figura 9 é possível observar o concentrador solar e o forno utilizados na calcinação das amostras da casca de coco.



Figura 9: Concentrador solar e forno utilizados na calcinação das amostras da casca de coco.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

A Análise Térmica é uma expressão que engloba um conjunto de técnicas, utilizadas em materiais como minerais, metais, polímeros, cerâmicas, dentre outros, nas quais se analisa uma propriedade química ou física de um material, sendo a análise feita em função do tempo ou temperatura pré-programados. Dentre as aplicações destacam-se a decomposição térmica de materiais orgânicos e inorgânicos, estudo de volatilidade, determinação de umidade, estudo de cinética de reação e identificação de materiais. Na análise termogravimétrica, há um registro contínuo da variação da massa em função da temperatura ou tempo da amostra a ser analisada, em atmosfera controlada, e com isso gerando-se uma curva de decomposição térmica (BANNACH & PERPÉTUO, 2011).

Nas análises térmicas das amostras, foram estudadas as decomposições dos compostos e as estabilidades térmicas utilizando o equipamento da *Shimadzu* DTA-TG 60H. Foram

utilizadas amostras de aproximadamente 10,0 mg de casca de ovo de galinha e 2,0 mg de casca de coco, e as análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente até 900°C para casca de ovo de galinha e 600°C para casca de coco, com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, com fluxo de N₂ de 50 mL min⁻¹ utilizando cadinhos de platina.

5.1.3 Isotermas de adsorção-desorção de N₂ (BET)

As técnicas de adsorção para a determinação da superfície (área BET), volume e distribuição de tamanho de poros de um material sólido se baseia nos fenômenos de adsorção de gases e líquidos na interface entre o sólido objeto de estudo, o adsorvente e o fluido que se adsorve, o adsorvato. O fluido se deposita sobre o sólido como um filme fino, cuja espessura vai se incrementando com os sucessivos aumentos de pressão de equilíbrio obtendo a pressão de saturação do fluido. A análise de área BET proporciona o valor de área superficial calculado pelo método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller. A informação obtida a partir do volume adsorvido permite determinar a área superficial, somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos de catalisador, estando intimamente relacionada com o volume, tamanho e diâmetro do poro, parâmetros importantes para estudar a atividade catalítica (TAN *et al.*, 2015).

As isotermas de adsorção de N₂ foram obtidas a 77 K, em um equipamento de isotermas de adsorção Asap 2100 Micromeritics automático do Instituto de Catálise de Madri/Espanha. Este equipamento permite determinar materiais com um range de tamanho de poro de 0,5 a 500 nm, podendo determinar áreas superficiais entre 0,2 - 1500 m²/g. Os adsorvatos possíveis são N₂ e Ar. As amostras foram desgasificadas a 150 °C/12 h.

As técnicas de adsorção para a determinação da superfície (área BET), volume e distribuição de tamanho de poros de um material sólido se baseia nos fenômenos de adsorção de gases e líquidos na interface entre o sólido objeto de estudo, o adsorvente e o fluido que se adsorve o adsorvato. O fluido se deposita sobre o sólido como uma monocapa, cuja espessura vai se incrementando com os sucessivos aumentos de pressão de equilíbrio obtendo a pressão de saturação do fluido. A análise de área BET proporciona o valor de área superficial calculado pelo método Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller. A informação obtida a partir do volume adsorvido permite determinar a área, a distribuição porosa, o tamanho e volume de poros na amostra. Esta técnica se aplica quando as amostras apresentam microporos (< 2 nm) e mesoporos (2-50 nm).

A determinação do tamanho médio de partícula dos materiais (diâmetro médio equivalente) foi realizada através da Equação **36**, que relaciona o tamanho médio de partícula com a densidade teórica e área superficial BET.

$$D_{BET} = \frac{6}{\rho_T \times S_{BET}} \quad (36)$$

Onde, D_{BET} : diâmetro esférico equivalente (nm), ρ_T densidade (g.cm^{-3}) e S_{BET} : área superficial BET (m^2/g).

5.1.4 Difração de raios X (DRX)

A difratometria de raios X corresponde a uma técnica de caracterização micro estrutural de materiais cristalinos de aplicações variadas no meio acadêmico. A técnica baseia-se no espalhamento do raio-X ao atingir um material, sem perda de energia pelos elétrons. Os fótons de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Se o material for uma estrutura cristalina, a relações de fase entre os espalhamentos são periódicas. Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, a difração ocorrerá da relação entre o caminho percorrido pela radiação e o comprimento de onda (PANDIT & FULEKAR, 2017).

As difrações de raios X possibilitam a caracterização estrutural do material a ser analisado, determinando o arranjo dos átomos, comprimentos e ângulos de ligação das estruturas dos sólidos. Foram realizadas em difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando filtro de Níquel e radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54050\text{\AA}$) à 40kV e 40mA (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

O tamanho de cristalito foi calculado pelo alargamento da linha de difração de raios-X de acordo com a Equação de Scherrer (**37**):

$$D = \frac{0,9.\lambda}{\beta.\cos\theta_B} \quad (37)$$

Onde, D: tamanho de cristalito; λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética (1,5406 \AA); θ : ângulo de Bragg e β : largura na metade da altura do pico de difração.

O índice β é o alargamento da linha de difração determinada à meia altura de sua máxima intensidade, usualmente medida em radianos e descrita pela Equação **38**:

$$\beta = \frac{1}{2}(2\Theta_1 - 2\Theta_2) = \Theta_1 - \Theta_2 \quad (38)$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_β a seguinte aproximação pode ser feita de acordo com a Equação 39:

$$\Theta_1 + \Theta_2 = \Theta_\beta \quad (39) \quad \text{As}$$

amostras maceradas foram colocadas no dispositivo de amostragem do próprio aparelho para leitura e a realização da leitura feita entre 25 e 30 min. Os picos dos espectros gerados foram atribuídos por meio de software específico que identifica as fases das amostras.

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural de diversas aplicações em vários campos de conhecimento. Baseia-se na interação de um fino feixe de elétrons focalizado sobre a área ou no microvolume a ser analisado, gerando uma série de sinais que podem ser utilizados para caracterizar propriedade da amostra, como composição, superfície cristalográfica e topográfica (JOSHI *et al.*, 2015).

A morfologia, identificação dos elementos químicos e tamanhos das partículas dos catalisadores em forma de pó foi analisada com o uso de um microscópio eletrônico de emissão de campo, marca Philips, modelo XL30 S-FEG, utilizando-se uma tensão de aceleração de 10 kV e detectores de elétrons secundários e retroespalhado, equipamento pertencente à unidade de Serviço Interdepartamental de Pesquisa (SIDI) pertencente à Faculdade de Ciências Química pela Universidade Autónoma de Madri (UAM)/Espanha.

Para a realização das análises foram realizadas pastilhas para cada catalisador, logo em seguida a pastilha foi colada em fita adesiva de dupla face de carbono e por fim a borda da pastilha foi envolvida com tinta preta.

5.1.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica usada para determinação de componentes de uma amostra (sólida, líquida ou gasosa) devido à obtenção de espectros de absorção, emissão, ou difração de infravermelho em um sólido, líquido ou gás. A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é

considerada uma das mais importantes técnicas experimentais para a caracterização estruturais de uma vasta gama de materiais, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes em uma amostra. Um espectrometro FTIR capta dados de um vasto conjunto de amplitudes (espectro) quem compõem um sistema ondulatório, orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética, recorrendo-se às transformadas de Fourier para a conversão dos dados captados (TAN *et al.*, 2015).

As análises de espectroscopia de refletância difusa (FTIR) foram realizadas no Instituto de Catalisis e Petroleoquímica em Madri/Espanha (ICP-CSIC). O processo de preparação das amostras analisadas inicialmente foi realizado de acordo com as condições de purga do equipamento utilizando N₂ como gás de purga, fazendo um *background* antes de cada análise utilizando KBr como padrão de medida. Em seguida preparou-se uma pastilha com 9 mg (0,5395 g KBr + 0,005 g amostra) e obteve-se por compressão com o uso de uma prensa hidráulica da marca Tecnal, com condições de 10 ton durante 30 seg. Após a confecção da pastilha, utilizando um equipamento fabricante Jasco, modelo FT/IR-6300 do ICP, detectou-se o espectro FTIR, no intervalo de 400 – 4000 cm⁻¹, 150 scans, resolução de 4 cm⁻¹, detector MCT_M.

5.2 Montagem da Planta para Síntese de Éster Etilico

Foi montada uma planta de produção para síntese do éster etílico, priorizando materiais de baixo custo e fácil acesso para a montagem da mesma.

A planta foi constituída por um reator encamisado de aço inox 304 com volume interno de 0,6 L, com adaptação para condensador, agitador mecânico e sensor de temperatura, um Arduino modelo UNO para monitoramento e controle da temperatura, seis sensores de temperatura tipo DS18B20 a prova de água, uma bomba volumétrica modelo BF12 (70W), módulo de relé SRC-05VDC-SLC, agitador mecânico Fisatom 713D (130W), coletor solar de PVC com área de aproximadamente 0,72 m², dois painéis fotovoltaicos Kyocera de 235W, controlador de carga marca Phocos 20A, duas baterias Heliar de 110 Ah, conversor de energia Phocos 1500W, fonte de tensão de 5/12V, reservatório de poliestireno de 17 litros, tubos e conexões de PVC.

A Figura 10 é uma representação esquemática da planta de produção e todos os seus componentes.

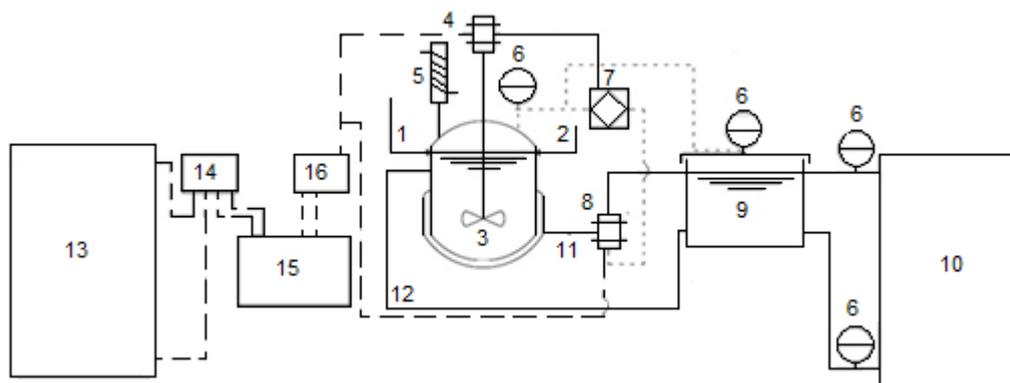


Figura 10: Representação esquemática da planta de produção, onde: 1 – entrada do óleo vegetal, 2 – entrada de solução álcool e catalisador, 3 – reator, 4 – a agitador mecânico, 5 – condensador, 6 – sensor de temperatura, 7 – Arduino, 8 – bomba volumétrica, 9 – reservatório de água, 10 – termostato, 11 – entrada de água quente no reator, 12 – saída de água fria no reator, 13 – painéis solares, 14 – controlador de carga, 15 – bateria, 16 – conversor de energia.

A montagem do termostato se deu utilizando coletor solar de PVC fixo, instalado em suporte com inclinação aproximada de $20,8^\circ$ na direção norte, de acordo com a latitude da cidade, acrescida de 10° para que houvesse melhor captação da radiação solar. Nele foram acoplados tubos e conexões ligados diretamente no reservatório de poliestireno (KALOGIROU, 2004; GUERRA, 2014).

Para o sistema de monitoramento e controle de temperatura da reação, os sensores de temperatura foram instalados na placa Arduino, sendo utilizados posteriormente no reator, na caixa de poliestireno, e na entrada e saída de água do termostato, seguidos da montagem do módulo relé, que foi conectado tanto na placa Arduino quanto na bomba volumétrica. A bomba volumétrica por sua vez foi conectada ao reservatório de poliestireno.

Com a programação abordando tanto os itens necessários para leitura dos dados dos sensores como os valores desejados de temperatura no processo, a mesma foi escrita no microcontrolador da placa utilizando o software livre de programação IDE.

No reator encamisado de aço inox foram instalados o agitador mecânico, o condensador para retorno do álcool da reação, os tubos da caixa de poliestireno, a bomba volumétrica e um dos sensores de temperatura.

O sistema contendo painéis fotovoltaicos, controlador de carga, conversor e baterias, que forneceu energia para o Arduino, para a bomba volumétrica e para o agitador mecânico já estavam previamente instalados.

Através da Figura 10 é possível perceber que em (1) e (2) estão as entradas para os reagentes no reator (3) e a reação ocorre sob agitação através de um agitador mecânico (4). Em (5) há um condensador para recuperação do álcool evaporado. As temperaturas de entrada

e saída do coletor, do reservatório de água e da reação foram medidas pelos sensores de temperatura (6) e a informação gerenciada através de uma placa Arduino (7) que por sua vez gerenciava o acionamento da bomba (8) mediante as condições de temperatura pré-estabelecidas, não sendo ativada se a temperatura do reservatório estivesse menor do que o valor desejado para a reação. A água no reservatório (9) era aquecida através de trocas de energia utilizando a energia da radiação solar captada em (10) e esta por sua vez, quando a bomba era ativa, entrava aquecida no reator por (11) e saía resfriada por (12).

A captação da radiação solar e sua transformação em corrente contínua ocorria através do uso de painéis fotovoltaicos (13), sendo gerenciada por um controlador de carga (14) e armazenada em baterias (15) para ser transformada em corrente alternada através de um conversor de energia (16).

A Figura 11 demonstra um esquema real da planta de produção excluindo-se o sistema de painéis fotovoltaicos.



Figura 11: 1 – reator, 2 – condensador, 3 – agitador mecânico, 4 – sensores de temperatura, 5 – agitador mecânico, 5 – entrada de água quente no reator, 6 – saída de água fria no reator, 7 – Arduino, 8 – bomba volumétrica, 9 – reservatório de água, 10 – termossifão.

5.3 Produção do EEOGR Solar

5.3.1 Óleo de Gordura Residual e Éster-Etílico: Obtenção, Preparo e Caracterização

Todo o OGR utilizado nos experimentos em laboratório foi de um mesmo lote recolhido em uma residência do município de Aracaju através de doação. O mesmo, no dia da coleta, estava em recipiente protegido da luz do sol e a temperatura ambiente. O tratamento

consistiu inicialmente em filtragem através de peneira de nylon para retirada de partículas sólidas maiores, e em seguida filtragem em papel filtro da marca Sartorius de 28 μm . Todas as amostras de OGR utilizadas no processo foram secas a 105°C, durante 2 h em estufa modelo 400/3ND, fabricante Nova Ética, para retirada de água em excesso (GUPTA & RATHOD, 2018).

Para o processo de transesterificação o OGR foi pré-aquecido para que as reações ocorressem nas temperaturas de 40°C ou 50°C e em seguida adicionado etanol anidro 99.5% PA VETEC, perfazendo uma razão molar de 1:6 (óleo/álcool) ou 1:9 (óleo/álcool) respectivamente, contendo 3% ou 5% de massa de catalisador em relação a massa total de óleo. A faixa de temperatura foi escolhida devido as prévias medições da temperatura da água aquecida através do sistema de termossifão solar. As medições de temperatura da reação iniciaram-se apenas quando a temperatura do óleo estava dentro das condições experimentais pré-estabelecidas. Todos os experimentos aconteceram sob agitação de 350 rpm durante 3 horas. No final de cada experimento o catalisador era separado do EEOGR em duas etapas: filtragem através de papel filtro e centrifugação em uma centrífuga da Centrilab Mod. 80-2B, a uma rotação de 4000 rpm, utilizando tubos de ensaios de 10mL. As amostras sintetizadas foram depositadas em béqueres e secas a 105 °C em estufa para retirada de resquícios de umidade e em seguida caracterizadas (BILGIN *et al.*, 2015).

A Tabela 3 descreve as condições experimentais para síntese de EEOGR utilizadas neste trabalho, tanto para COC como CCC. Foram realizados 8 experimentos em duplicata. (SUBHEDAR & GOGATE, 2016).

Tabela 3 – Condições experimentais para síntese de EEOGR utilizando catalisador derivado de casca de ovo calcinada e casca de coco calcinada.

Experimento	Temp. (°C)	Razão Molar (Óleo/Álcool)	Massa de catalisador (%)
1	40	1:6	3
2	40	1:6	5
3	40	1:9	3
4	40	1:9	5
5	50	1:6	3
6	50	1:6	5
7	50	1:9	3
8	50	1:9	5

É possível visualizar na Figura 12 amostras de EEOGR antes e depois da purificação utilizando catalisador de COC e CCC, respectivamente. Na Figura 12 (a), o EEOGR

misturado ao catalisador à base COC e na Figura 12 (b) o óleo já purificado. A Figura 12 (c) demonstra o EEOGR misturado ao catalisador à base CCC e o óleo purificado em (d).

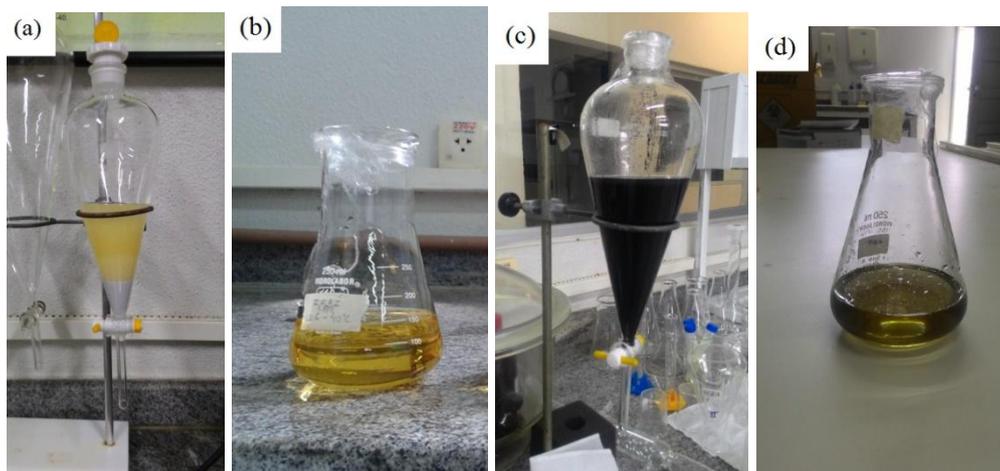


Figura 12: Éster-Etílico de OGR produzido com catalisador de casca de ovo calcinada (a) sem purificação e (b) com purificação e com casca de coco carbonizada sem purificação (c) e com purificação (d).

5.3.2 Caracterização do OGR e EEOGR Solar

As características físico-químicas do éster etílico estão diretamente ligadas com a composição química que o constitui e sua caracterização é fator importante no trabalho desenvolvido, visto que condições de operação estão associadas diretamente às propriedades dos mesmos (KNOTHE, 2005).

5.3.2.1 Massa Específica e Viscosidade Cinemática

A massa específica é uma propriedade importante, pois está diretamente ligada com a estrutura molecular constituinte do óleo, tendo um maior valor quanto maior for a cadeia carbônica do alquiléster, havendo um decréscimo na presença de insaturações: quanto maior o número de insaturações, mais propensa estará a molécula à degradação, tanto térmica quanto oxidativa (LÔBO & FERREIRA, 2009).

A determinação da massa específica foi feita através de um densímetro digital, modelo DMA 4500 M, fabricado pela Anton Paar, de acordo como a norma NBR 14065. Inicialmente o equipamento foi calibrado com água destilada e em seguida, utilizando-se uma seringa, aproximadamente 5 mL de amostra foi introduzida no tubo do densímetro e a leitura

realizada. Os testes foram feitos em duplicata com temperaturas variando entre 25° a de 40°C, segundo metodologia testada por (SOUSA, 2014).

Viscosidade é a medida da resistência de fluido ao seu escoamento. A importância da determinação desse parâmetro reside no fato de que um alto valor de viscosidade causa falha no sistema de injeção de combustível, pulverização incorreta do combustível na câmara de combustão, deposição de resíduos e diminuição da eficiência do motor (LÔBO & FERREIRA, 2009).

Para a determinação da viscosidade das amostras, foi utilizado um reômetro MCR 301, fabricante Anton Paar. As amostras (2mL) foram aquecidas de 25°C até 50°C, com frequência de 1Hz e deformação de 0,1%, sob atmosfera de ar (ARAÚJO *et al.*, 2015).

5.3.2.2 Índices de Acidez e Teor de Água

A decomposição da matéria prima geralmente é acompanhada pelo aumento da formação de ácidos graxos livres. Um elevado índice de acidez pode tornar o óleo vegetal impróprio para consumo (óleos vegetais virgens) além de promover a corrosão de materiais metálicos (como o motor) quando utilizando na transesterificação, afetando também a estabilidade do combustível (alquil éster).

Na verificação dos níveis de acidez, foi feita inicialmente a titulação, realizada em duplicata, quantificando a quantidade de KOH necessária para neutralizar 1g de ácido graxo livre, como proposto pela metodologia do Instituto Adolf Lutz. Aproximadamente 2g de óleo foram pesados em balança, fabricante Mettler Toledo, e a amostra em Erlenmeyer, adicionando 0.25 L de solução de éter e etanol (2:1) e em seguida feita a homogeneização da solução. Logo após, adicionou-se solução alcoólica de fenolftaleína 1%. A mistura foi titulada com solução de NaOH 0,1M até coloração rósea mantida por 30 segundos. Os índices de acidez foram determinados através da Equação 40.

$$I.A.(%) = \frac{V.F.2,82}{P} \quad (40)$$

Onde: *V* é o nº de mL de solução de NaOH 0,1 M dispendido na titulação; *F* é o fator da solução de hidróxido de sódio e *P* é a massa da amostra.

A presença de água no alquil éster pode tornar a catálise básica inviável, devido a formação de sabões que dissolvem o produto e subproduto, além de propiciar desenvolvimento de microrganismos e favorecer a oxidação (YU *et al.*, 2018).

Na determinação do teor de água, foram pesadas 2g de cada amostra e em seguida levadas a estufa para secagem durante 4h a temperatura de 105°C. As amostras foram resfriadas em dessecador e novamente pesadas. O procedimento foi repetido até estabilização da massa, segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz. A umidade então foi calculada através da Equação 41.

$$Umidade \% (m/m) = \frac{100 \cdot xN}{P} \quad (41)$$

Onde: N é n° final da massa da amostra (em gramas) e P é o n° inicial da massa da amostra (em gramas).

5.3.2.3 Análise Cromatográfica do EEOGR Solar

Para o preparo das amostras, foram coletados cerca de 100 mg oriundos da separação de EEOGR, e dispostos em um balão volumétrico de 10 mL, e completado com hexano. Em seguida, 100 µl dessa solução foram transferidos para um balão volumétrico de 1 mL, contendo 100 µl da solução de metil heptadecanoato (padrão interno, Sigma-Aldrich 99%), com concentração de 2500 ppm. Logo após, 1 µl da amostra foi injetada no cromatógrafo gasoso modelo GC-2010 da SHIMADZU, equipado com detector espectrométrico de massas (MSD), localizado no LSiMCrom, NUESC, UNIT. Para a separação dos compostos foi usada uma coluna DB-Waxetr (Ca, EUA) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de filme com fluxo de hidrogênio constante de 1,5 mL min⁻¹. As condições de operação estão descritas na Tabela 4 (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Tabela 4 - Condições cromatográficas para análise de biodiesel.

Temperatura(°C)	Tempo (min)	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)
170	1	10
210	1	5
230	6	temperatura constante – sem taxa de aquecimento
Temperatura do injetor e detector (°C)		230

Através dos picos cromatográficos dos ésteres e suas respectivas áreas, foi calculado o percentual de conversão através da Equação 42.

$$PE = \frac{SOMA(AT - API) * C * 100}{(API) * (M)} \quad (42)$$

Onde: PE = percentual de ésteres na amostra; AT = área total dos picos cromatográficos dos ésteres; API = área do padrão interno; C = Concentração do Padrão Interno; M = massa da amostra.

A Figura 13 demonstra o fluxograma das etapas desde a preparação do OGR até o uso do EEOGR em um gerador.

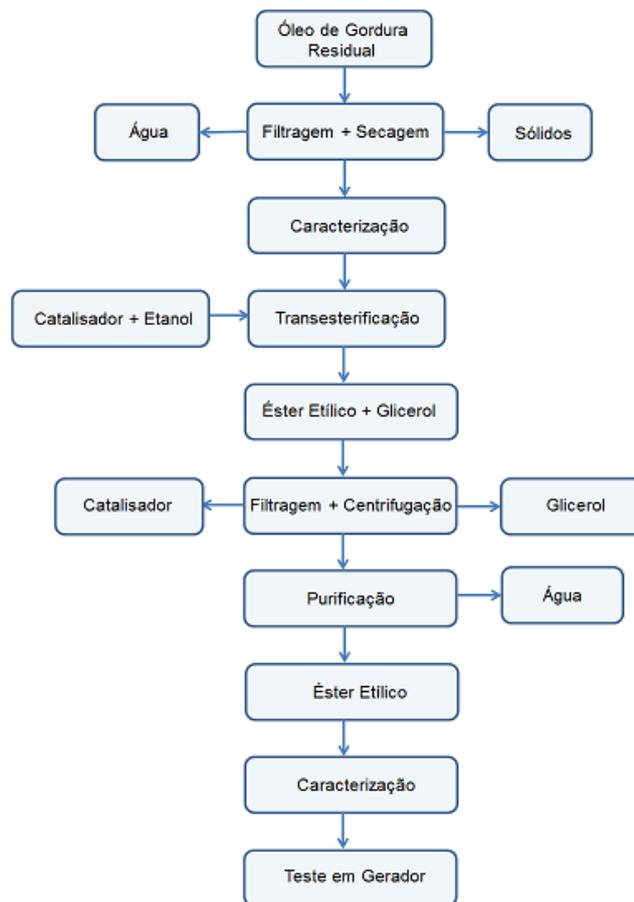


Figura 13: Diagrama de blocos representando as etapas para a síntese do EEOGR partindo da preparação do OGR.

5.4 Teste de Emissão de CO_2 e SO_2 em Gerador a Diesel

O teste para quantificação da concentração de CO_2 emitido foi realizado em um gerador de energia de TOYAMA TD2500CS, 2KVA, 3600 rpm, 60Hz. O combustível puro testado foi o diesel S500 (500 ppm de enxofre), adquirido em um posto de combustível no município de Itaporanga D’Ajuda-SE, escolhido por ter altos teores de enxofre. O diesel S500 puro e com 5% de EEOGR à base de COC e CCC foi aplicado numa quantidade estabelecida

ao gerador de energia. A emissão de CO₂ e SO₂ foi monitorada usando os sensores MQ135 e MQ136, que detecta concentrações na faixa de 10 a 1.000 ppm e 1 a 100 ppm, possuindo uma faixa de tensão de 0–5V, previamente calibrado e instalado no escapamento do gerador. Os testes foram realizados durante 2 minutos (FERRARI *et al.*, 2005).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização dos Catalisadores

6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A morfologia de superfície das cascas de ovo calcinadas (COC) e casca de coco carbonizada (CCC) foi estudada por MEV e as imagens são apresentadas na Figura 14.

Nas imagens de MEV das COC, percebe-se, através da Figura 14 (a), um aglomerado de pequenas partículas interconectadas, de contorno bem definido, com tamanho entre 1-6 μm , aproximando-se de um formato isotrópico e esférico nas extremidades. Percebe-se ainda um material com baixa porosidade indicando que as reações devem ocorrer majoritariamente em sua superfície. Materiais com características morfológicas similares foram encontrados por Witoon (2011) e Tan *et al.* (2015) também utilizando casca de ovo calcinada.

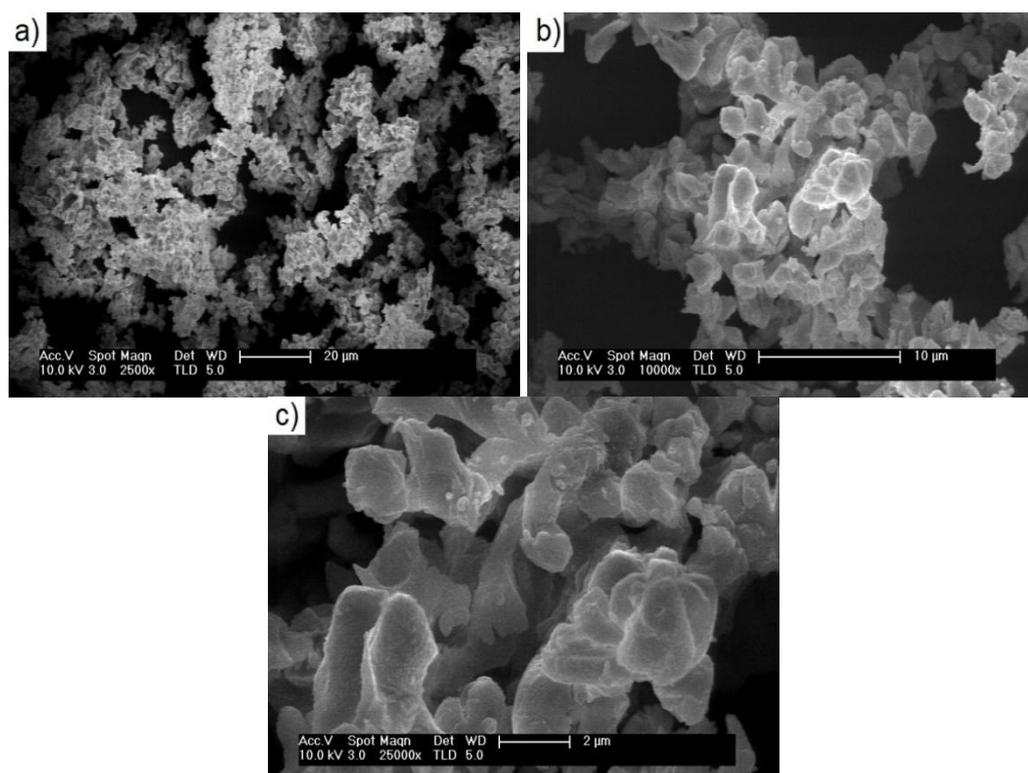


Figura 14 - Imagens MEV da COC a temperatura de 900°C durante 2h com aproximações de: (a) 2500x, (b) 10000x e (c) 25000x.

Na imagem de MEV da CCC, Figura 15, é possível perceber um material de natureza alveolar de fibras alongadas e paralelas. A liberação de compostos voláteis durante a calcinação pode ter favorecido o surgimento de poros durante a formação do char. Resultados similares foram encontrados por SONG *et al.* (2014) e ZHU & KOLAR (2016) utilizando carvão derivado de casca de coco.

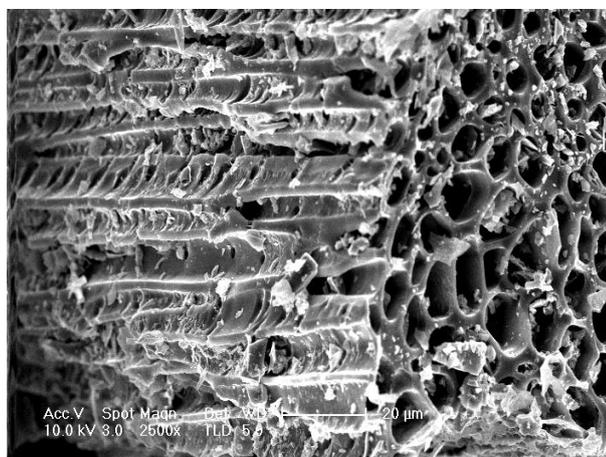


Figura 15: Imagem MEV da CCC a temperatura de aproximadamente 400°C durante 3h, com aproximação de 2500x.

6.1.2 Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ (BET)

A área superficial, ou área por unidade de massa, constitui o somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos do catalisador analisado, estando intimamente relacionada com o volume e o tamanho do poro. Os resultados da determinação da área superficial, volume total e diâmetro médio dos poros, para ambos os catalisadores sintetizados, estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Áreas superficiais BET, volume de poro e diâmetro do poro das amostras de COC e CCC.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	Volume poro (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Casca de Ovo	3,19	0,031	16,52
Casca de Coco	155,45	0,094	2,43

O catalisador a base casca de ovo de galinha exibiu característica de material meso e macroporoso, com isotermas do tipo II, como pode ser observado na Figura 16 (a), de acordo com a classificação da IUPAC. O rearranjo molecular no catalisador, devido ao

desprendimento do CO_2 , promoveu o surgimento de poros, acompanhado do aumento no volume total do mesmo (KUMAR & ALI, 2012; TAN *et al.*, 2015).

O catalisador a base casca de coco exibiu característica de material micro-mesoporoso, com isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, com diâmetro médio dos poros de 2,4 nm. A isoterma característica da CCC pode ser visualizada na Figura 16 (b). Percebe-se uma grande área superficial e volume de poros, estando de acordo com os resultados das caracterizações feitas por MEV (SONG *et al.*, 2014; ZHU & KOLAR, 2016).

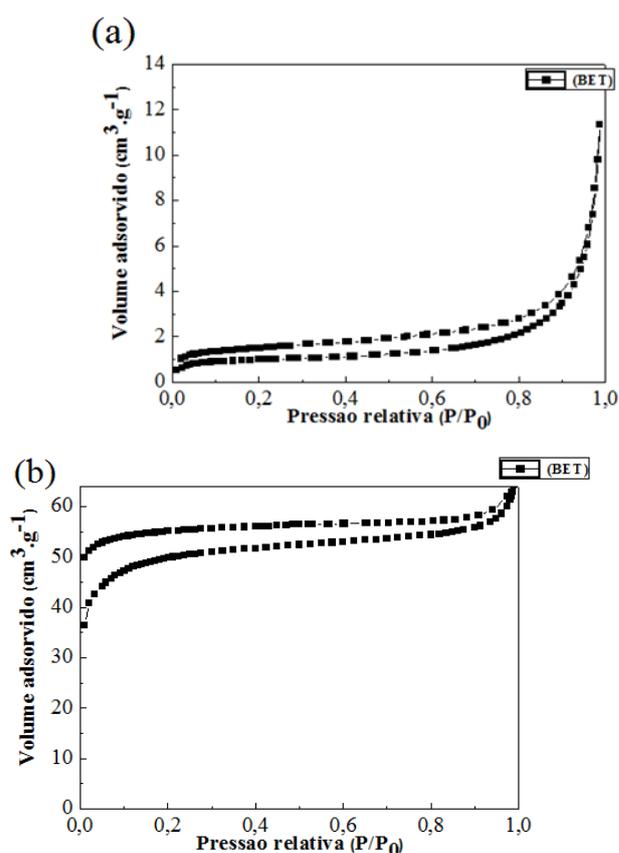


Figura 16: Isotermas de adsorção e dessorção N_2 (a) COC e (b) CCC.

6.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da Casca de Ovo Calcificada

O espectro da COC, Figura 17 (a), mostra uma banda larga à 3646 cm^{-1} , atribuída a vibração assimétrica por estiramento e dobra da ligação O-H dos grupos hidroxilas no hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, devido a absorção da umidade atmosférica pelo catalisador. O catalisador também apresenta um pico característico em 3435 cm^{-1} atribuído à vibração de estiramento da ligação $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$, grupo carboxilato (RCOO^-), e dobra do CaCO_3 (YIE *et al.*,

2015). As duas bandas observadas à 1470 e 875 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico das ligações C=O presente no grupo carbonato, CO_3^{2-} . As bandas de absorção menores que 500 cm^{-1} , são devido ao CaO puro (WITOON, 2011; MARGARETHA *et al.*, 2012; PANDIT & FULEKAR *et al.*, 2017).

Na Figura 17 (b) está representado o espectro gerado pela análise FTIR da CCC, que demonstra vários grupos funcionais superficiais. A banda próxima a região de 3600 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} é devido a vibração por estiramento e dobra da ligação (O–H). O surgimento da banda próxima a 1500-1300 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico das ligações C=O presente no grupo carbonato (CO_3^{2-}) e tem como razão a adsorção de CO_2 em sítios de K_2O , corroborando com as análises de DRX, onde evidencia a presença de potássio. A banda representada entre 900-750 cm^{-1} é atribuída ao estiramento vibracional no mesmo plano de ligações C=C e dobra fora do plano de ligações C-H, ambas presentes em grupos aromáticos. (YU *et al.*, 2018; ZHU & KOLAR, 2016).

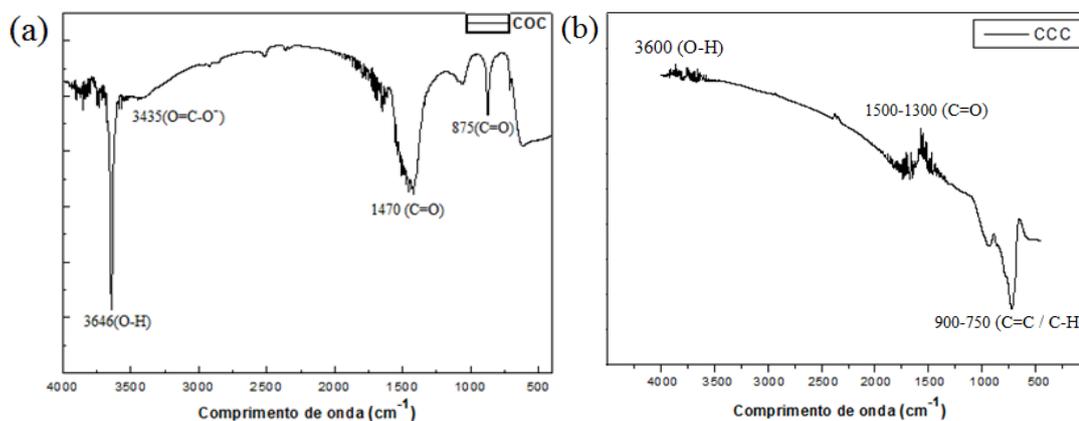


Figura 17: Espectros de infravermelho das amostras de COC (a) e CCC (b).

6.1.4 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X das amostras de COC e CCC estão representados na Figura 18, onde é possível perceber através da Figura 18 (a) a presença de picos característicos de CaO correspondente aos ângulos 2θ de 23,05°, 35,99°, 39,42°, 43,18° e 48,50°. A presença de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é observada nos picos característicos aos ângulos 2θ de 18,00°, 29,39°, 34,11°, 47,14° e 50,8°. Há uma geração de ânion oxigênio na superfície do catalisador calcinado devido a forte natureza básica do óxido de cálcio, conseqüentemente sua exposição ao ar resulta na reação com água contido nele propiciando a formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Picos de Ca(OH)_2 correspondente aos ângulos 2θ de $18,0^\circ$, $34,1^\circ$, $47,0^\circ$ e $50,8^\circ$ foram encontrados por Margaretha *et al.* (2012).

Os padrões de difração de raios-X da CCC, Figura 18 (b), exibe dois amplos picos de difração localizados em $2\theta=20-30^\circ$ e $2\theta=30-40^\circ$, que revelam a presença de estrutura constituída de anéis de carbono e útil como material adsorvente. Os picos ao redor de 2θ igual a $50,35^\circ$, $58,76^\circ$, $66,52^\circ$ e $73,81^\circ$ correspondem a KCl (cloreto de potássio), KAlO_2 (aluminato de potássio), KCl e KCl, respectivamente. Percebemos ainda através da análise do DRX que a CCC é um composto que tem em sua estrutura potássio, e a presença de KAlO_2 é provavelmente responsável pela atividade catalítica na síntese de éster etílico (VARDERY *et al.*, 2014; MARCELINO *et al.*, 2017). Nos estudos de SANTOS & CESTARI (2014) foi comprovado que ao utilizar KAlO_2 sintético na transesterificação de óleo de soja refinado e metanol, é possível obter biodiesel 96,5% de rendimento.

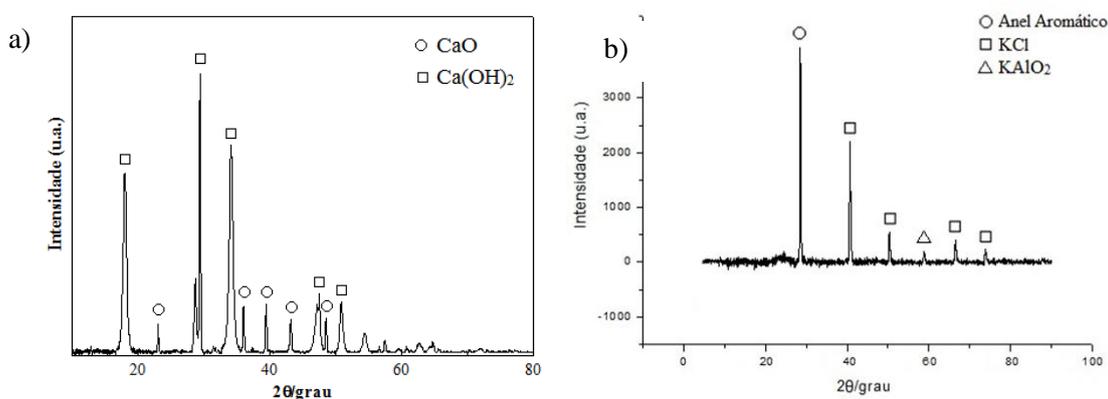


Figura 18: Difratoograma da amostra de COC (a) e CCC (b).

6.1.5 Análise Termogravimétrica da Casca de Ovo e da Casca de Coco

Cascas de ovos devidamente preparadas, resultantes da lavagem, secagem, trituração e peneiração, foram utilizadas para a análise termogravimétrica. A avaliação dos resultados obtidos foi realizada correlacionando a perda de massa em relação à temperatura.

Na caracterização da amostra da casca de ovo foram utilizados 9,34 mg e iniciou-se em temperatura ambiente (25°C). Percebe-se através da Figura 19, resultante da análise térmica, que a amostra de casca de ovo apresentou perda de massa de 5,95% (0,556 mg), desde a temperatura ambiente até aproximadamente 654°C . Em torno dessa temperatura, é possível perceber o início de grande pico endotérmico na curva TG-DTA e diminuição abrupta da massa. Essa região de perda de massa, de aproximadamente 3,747 mg (40,11%),

finalizada em torno de 780°C, é devido a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃) para óxido de cálcio (CaO) através do desprendimento do CO₂. Acima de 780°C o material possui estabilidade térmica com uma discreta perda de massa de 0,03 g (0,41%).

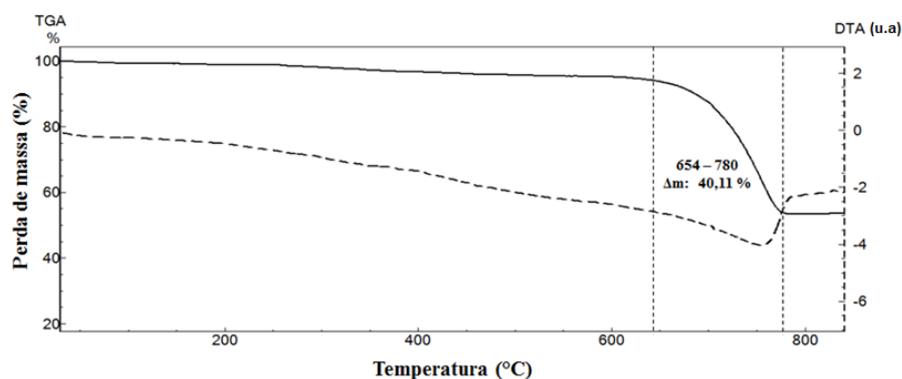


Figura 19: Curva TG das amostras de casca de ovo

Os resultados da análise com as respectivas temperaturas e perdas de massa, podem ser observados na Tabela 6. É possível perceber que na análise termogravimétrica a amostra de casca de ovo, da temperatura ambiente até o aquecimento a temperatura de 654°C não apresentou perda de massa significativa devido à ausência de água e compostos orgânicos. Segundo Witoon (2011), depois dessa temperatura, devido ao ganho energético, há um processo de mudança molecular através do desprendimento do CO₂, resultando na estrutura desejada para utilização neste trabalho, como comprovado na análise de DRX. A análise termogravimétrica norteou a temperatura para calcinação da casca e ovo, onde a mesma foi calcinada em temperatura maior que 800°C, durante 2h, para garantir a obtenção da estrutura desejada.

Tabela 6 – Temperatura e perda de massa das análises térmicas (TGA) da casca de ovo

Eventos térmicos	Perda de massa Δm (mg)	Perda de massa Δm (%)
T _i : 25 ⁰ C T _f : 654 ⁰ C	$\Delta T_1 = 0,55$	5,95
T _i : 654 ⁰ C T _f : 780 ⁰ C	$\Delta T_2 = 3,74$	40,11
T _i : 780 ⁰ C T _f : 900 ⁰ C	$\Delta T_3 = 0,03$	0,41
T _{estável} : acima 900 ⁰ C		

* Temperatura inicial (T_i) e final (T_f), dos principais picos de degradação determinados pela análise da curva DTG.

Cascas de coco devidamente preparadas, resultantes da lavagem, secagem, trituração e peneiração, foram utilizadas para a análise termogravimétrica. A avaliação dos resultados obtidos foi realizada correlacionando a perda de massa em relação à temperatura.

Na caracterização da amostra da casca de coco foram utilizados 1,97 mg e, a decomposição térmica, como podemos observar através do resultados descritos na Tabela 7, iniciou-se a temperatura de 32°C, apresentando ligeira perda de massa, 2,03% (0,04 mg), até

aproximadamente 207°C, que, segundo Marcelino *et al.* (2017), é devido à perda de água e liberação de voláteis. Ainda através dos resultados descritos na Tabela 7, podemos observar que entre os intervalos de temperatura de 207°C e 437°C há a maior perda de massa, 91,41% (1,799 mg), devido à decomposição térmica da hemicelulose, celulose e lignina. Acima da temperatura de 437°C, percebe-se que a perda de massa não é tão relevante, devido à decomposição térmica de compostos remanescentes mais pesados.

Tabela 7 – Temperatura e perda de massa das análises térmicas (TGA) da casca de coco

Eventos térmicos	Perda de massa Δm (mg)	Perda de massa Δm (%)
T _i : 32 ⁰ C T _f : 207 ⁰ C	$\Delta T_1 = 0,04$	2,03
T _i : 207 ⁰ C T _f : 437 ⁰ C	$\Delta T_2 = 1,79$	91,41
T _i : 437 ⁰ C T _f : 595 ⁰ C	$\Delta T_3 = 0,01$	0,58
T _{estável} : acima 595 ⁰ C		

A Figura 20 retrata a perda de massa em porcentagem instantânea do material em comparação com sua massa inicial (TGA) e os picos endotérmicos e exotérmicos (DTA). Resultados similares foram encontrados por Marcelino *et al.* (2017), onde, em seu trabalho, a degradação térmica da casca de coco foi de 83,4%, entre as temperaturas de 200°C e 450°C.

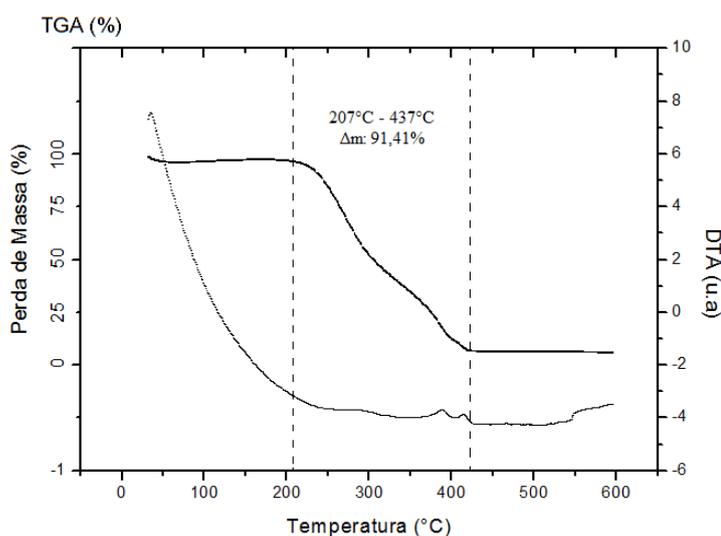


Figura 20: Curva TG das amostras de casca de coco

6.2 Monitoramento da Temperatura de Calcinação da Casca de Coco

A Figura 21 mostra a evolução do aumento de temperatura de calcinação da casca de coco no forno através de imagens em infravermelho e dos dados enviados pelos termopares, que mediam a temperatura interna do forno. Em 21 (a) observamos o foco ajustado para as proximidades do centro do forno com temperatura de 58,3°C. Após 7 minutos, há um aumento de temperatura para 271,0 °C, como é possível verificar na Figura 21 (b) passando

para de 311,3 °C, Figura 21 (c), e por fim, a uma temperatura de 399,9 °C, Figura 21 (d), demonstrando o potencial do concentrador solar em aplicações para calcinação de materiais orgânicos. Na Figura 21 (e) estão plotados os gráficos de temperatura gerados pela aquisição de dados dos termopares dentro do forno. Percebe-se que há uma variação desde a temperatura ambiente até aproximadamente 400,0°C, corroborando com os dados obtidos através da aquisição das imagens em infravermelho.

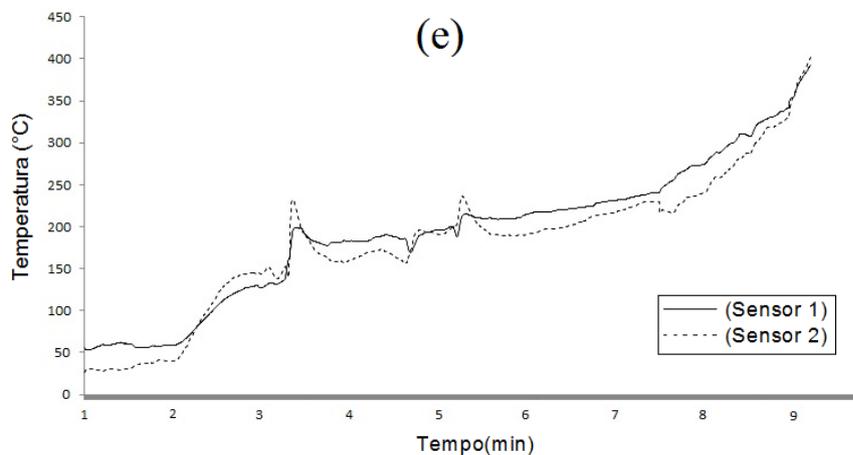
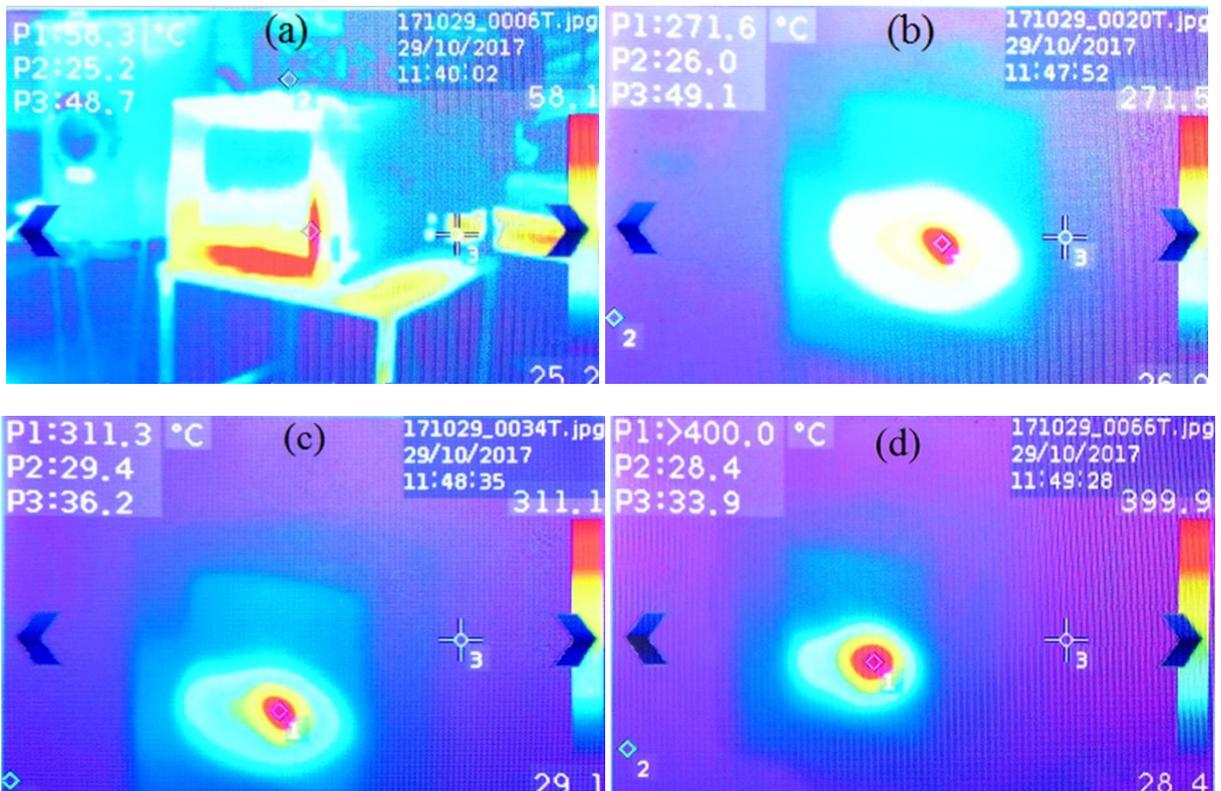


Figura 21: Monitoramento da temperatura por imagem em infravermelho: em (a), início do experimento com posicionamento do foco a temperatura ambiente de 25,2°C, em (b), foco ajustado e temperatura no reator de 271,6°C, em (c) temperatura no reator de 311,3°C, em (d) máxima temperatura a 399,9°C e em (e) temperaturas interna do forno.

6.3 Monitoramento e controle da temperatura na produção de EEOGR Solar

A Figura 22 (a) mostra o resultado do monitoramento das temperaturas da água na entrada e saída do coletor e no reservatório, no experimento realizado dia 22/02/2018. É possível perceber que durante o tempo de reação, a temperatura da água na saída do coletor manteve-se maior que a maior temperatura proposta para realização das reações (50 °C). A temperatura da água no reservatório, naturalmente, reduziu devido à troca de calor pelo reator, devido a reação ser endotérmica e pelo ambiente. Da Figura 22 (b), percebemos que as temperaturas das reações mantiveram-se na faixa das condições experimentais, com variações de $\pm 4^\circ\text{C}$.

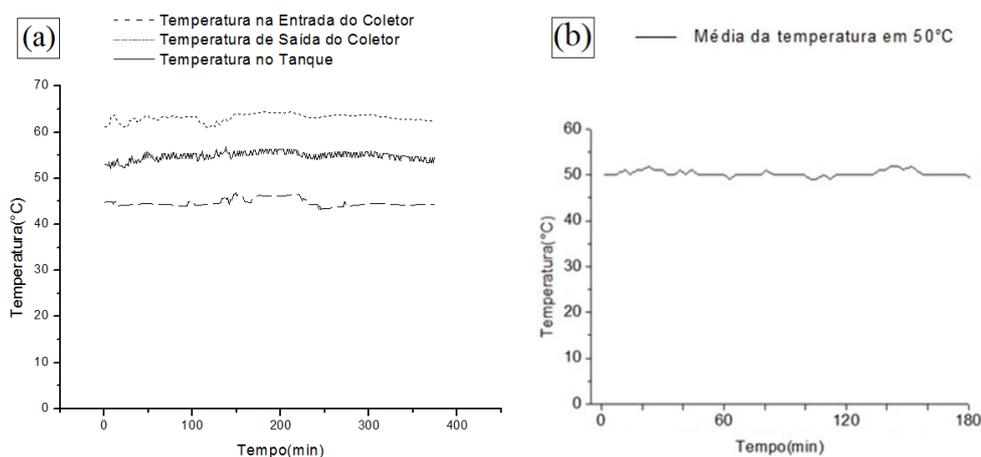


Figura 22: Resultado do monitoramento das temperaturas, do experimento realizado no dia 22/02/2018, na entrada e saída do coletor e no reservatório de água (a), e o resultado do monitoramento e controle da temperatura na reação que ocorreu a 50°C (b).

Na Figura 23 estão demonstradas imagens em infravermelho do sistema termossifão solar. O fenômeno de convecção natural é confirmado quando comparamos as temperaturas fornecidas pelas imagens 23 (a) e 23 (b), que são, respectivamente, as temperaturas de saída da placa absorvedora (60,7 °C) e de entrada da mesma (33,3 °C). A Figura 23 (c) mostra a temperatura da água na superfície do reservatório (55,8 °C). Os dados obtidos a partir das imagens em infravermelho ratificam os dados obtidos através dos sensores de temperatura.

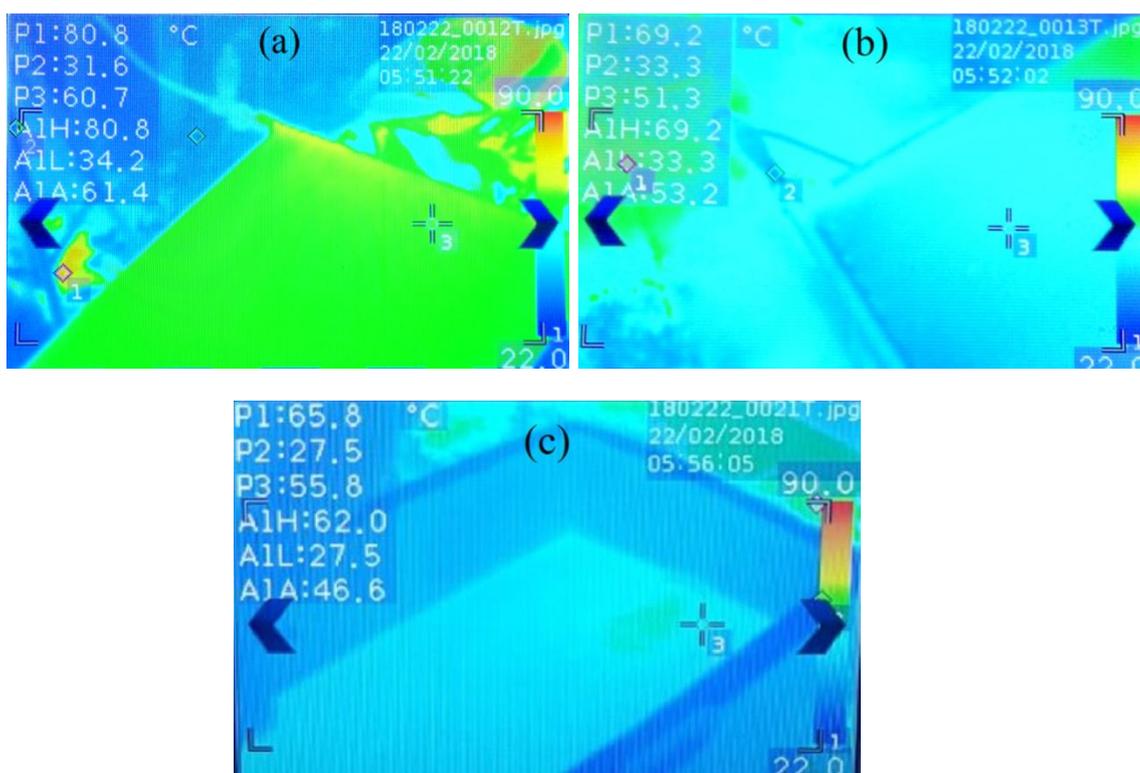


Figura 23: Resultado do monitoramento do experimento realizado no dia 22/02/2018 da temperatura na saída da placa absorvedora (a), 60,7 °C, entrada da placa absorvedora (b), 33,3 °C e no reservatório (c), 55,8 °C.

6.4 Propriedades físico-químicas do OGR e do EEOGR Solar

Os resultados das caracterizações das propriedades físico-químicas do óleo de fritura coletado e do éster-etílico produzido estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 – Propriedades físico-químicas do óleo de fritura e do EEOGR

Parâmetros	Unidade	Amostra de OGR	EEOGR (Casca de Ovo)	EEOGR(Casca de Coco)	ANP 07/2008
Teor de Água	mg/g	0,66 ± 0,1	0,49	0,50	0,50
Índice de Acidez	mg KOH/g	1,58 ± 0,1	0,50	0,51	0,50
Massa Específica	g/cm ³	0,91 ± 0,1	0,89	0,89	0,85-0,90
Viscosidade	mm ² /s	-	4,06	4,34	3,0-6,0

Percebe-se através da Tabela 8 que as propriedades do EEOGR sintetizado utilizando tanto a COC como a CCC como catalisador são similares e possuem propriedades dentro dos

limites propostos pela resolução 07/2008 da ANP, que trata das especificações das propriedades do biodiesel a ser comercializado no Brasil.

6.5 Análises cromatográficas das amostras de éster etílico produzidas em laboratório

A conversão do óleo de fritura em ésteres etílicos pôde ser acompanhada quantitativamente através da análise cromatográfica. A Tabela 9 descreve a relação entre as variáveis experimentais e o rendimento utilizando COC como catalisador. O maior rendimento foi obtido quando foram utilizados os maiores valores de temperatura, razão molar e massa do catalisador (experimento 8), atingindo 84,3%. Resultados similares foram encontrados por MARGARETHA *et al.*, 2012, quando obtiveram um rendimento de 85,28% também utilizando óxido de cálcio com um tempo de reação de 4 horas, 5% de massa de catalisador em relação à massa total de óleo e temperatura de 60°C.

Tabela 9 – Relação entre as variáveis experimentais e rendimento na síntese de EEOGR utilizando COC.

Experimento com catalisador derivado de casca de ovo	Temp. (°C)	Razão Molar	Massa de catalisador (%)	Rendimento (%)
1	40	1:6	3	62,0
2	40	1:6	5	63,9
3	40	1:9	3	65,6
4	40	1:9	5	67,5
5	50	1:6	3	69,0
6	50	1:6	5	72,9
7	50	1:9	3	82,1
8	50	1:9	5	84,3

É possível perceber da Tabela 9 que o rendimento da reação é favorecido com o aumento dos valores das variáveis experimentais. Isso também pode ser visualizado através da Figura 24, que ilustra os efeitos da massa do catalisador, razão molar e temperatura sobre o rendimento. Na Figura 24 (a), percebe-se um favorecimento na reação à medida que os valores de massa de catalisador e temperatura são elevados. Essa análise é acompanhada também quando se relaciona razão molar e temperatura, Figura 24 (b) e razão molar e massa do catalisador, Figura 24 (c). É possível perceber ainda que dentre as variáveis, a temperatura é a mais significativa. O gráfico de Pareto, Figura 24 (d) mostra os valores absolutos dos efeitos padronizados desde o maior efeito até o menor efeito, indicando quais são mais estatisticamente significativos. No gráfico as variáveis temperatura e razão molar,

representadas pelas barras que cruzam a linha de referência, são estatisticamente significativas, em um intervalo de confiança de 95%, que significa que as alterações em seus valores influenciam significativamente o rendimento da síntese de EEOGR comparando com as outras variáveis relacionadas.

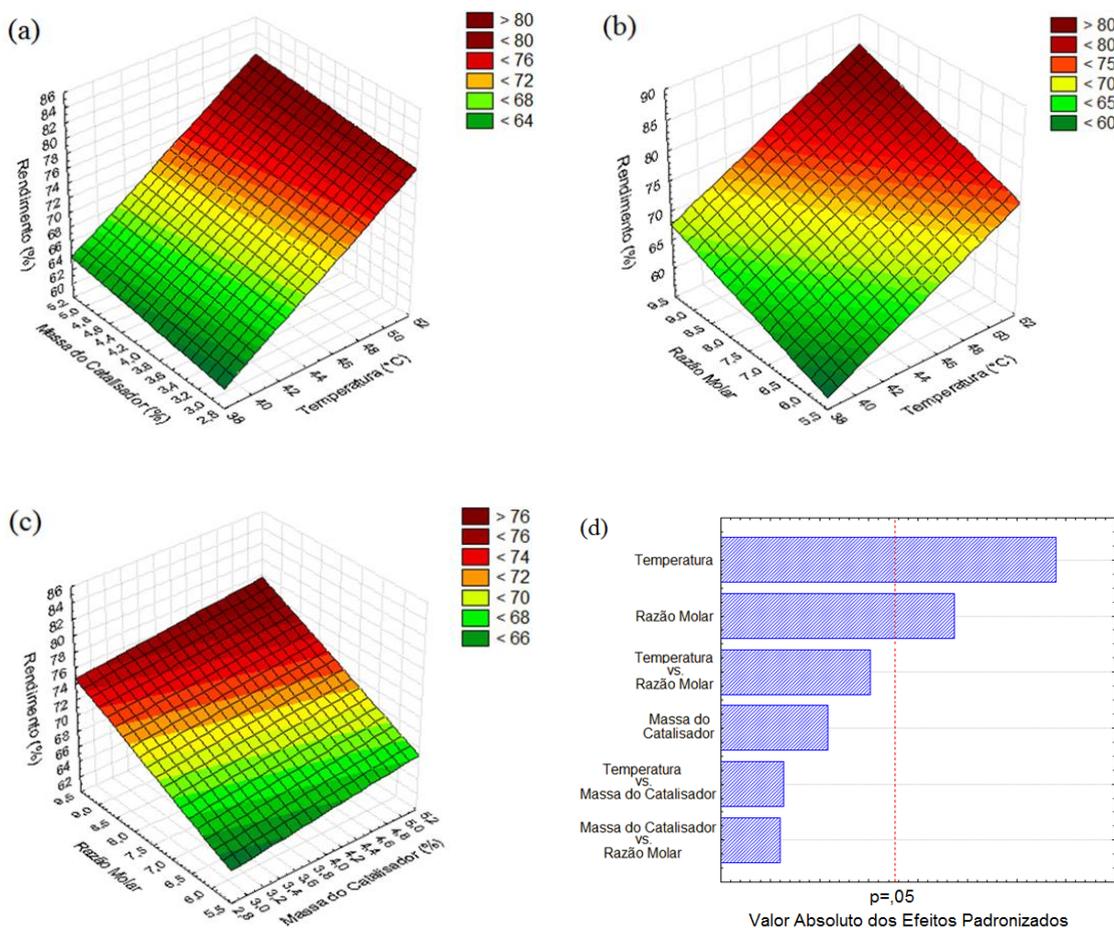


Figura 24: Superfície de resposta de rendimento de reação utilizando casca de ovo calcinada como catalisador (a) rendimento de reação vs. massa de catalisador e vs. temperatura para uma razão molar de 1:6 e 1:9 (óleo/álcool), (b) rendimento de reação vs. razão molar e vs. temperatura para uma massa de catalisador de 3% e 5% (em relação à massa de óleo), (c) rendimento de reação vs. razão molar e vs. massa de catalisador para uma temperatura de 40°C e 50°C e (d) gráfico de Pareto com 95% de confiança.

A Tabela 10 descreve a relação entre as variáveis experimentais e o rendimento utilizando CCC como catalisador. Assim como o catalisador COC a reação é favorecida com o aumento das variáveis experimentais. É possível perceber ainda que houve reação de transesterificação entre o OGR e o álcool, favorecida pela presença da CCC como catalisador. O maior rendimento foi obtido quando foram utilizados os maiores valores de temperatura, razão molar e massa do catalisador (experimento 8), atingindo 61,6%.

Tabela 10 – Relação entre as variáveis experimentais e rendimento na síntese de EEOGR utilizando CCC.

Experimento com catalisador derivado de casca de coco	Temp. (°C)	Razão Molar	Massa de catalisador (%)	Rendimento (%)
1	40	1:6	3	41,8
2	40	1:6	5	44,1
3	40	1:9	3	47,1
4	40	1:9	5	51,5
5	50	1:6	3	48,7
6	50	1:6	5	51,8
7	50	1:9	3	58,2
8	50	1:9	5	61,6

A influência de cada variável no rendimento da reação de transesterificação utilizando a CCC pode ser visualizada através da Figura 25.

Quando se observa o efeito combinado massa da massa de catalisador e temperatura, Figura 25 (a) percebe-se um favorecimento na reação à medida que seus valores são elevados. Essa análise é acompanhada também quando se relaciona razão molar e temperatura, Figura 25 (b) e razão molar e massa do catalisador, Figura 25 (c).

É possível perceber ainda que dentre as variáveis, a temperatura é a mais significativa. Através do gráfico de Pareto, Figura 25 (d), as variáveis temperatura e razão molar, representadas pelas barras que cruzam a linha de referência, são mais estatisticamente significativas, em um intervalo de confiança de 90%, que significa que as alterações em seus valores influenciam mais o rendimento da síntese de EEOGR do que as outras variáveis relacionadas.

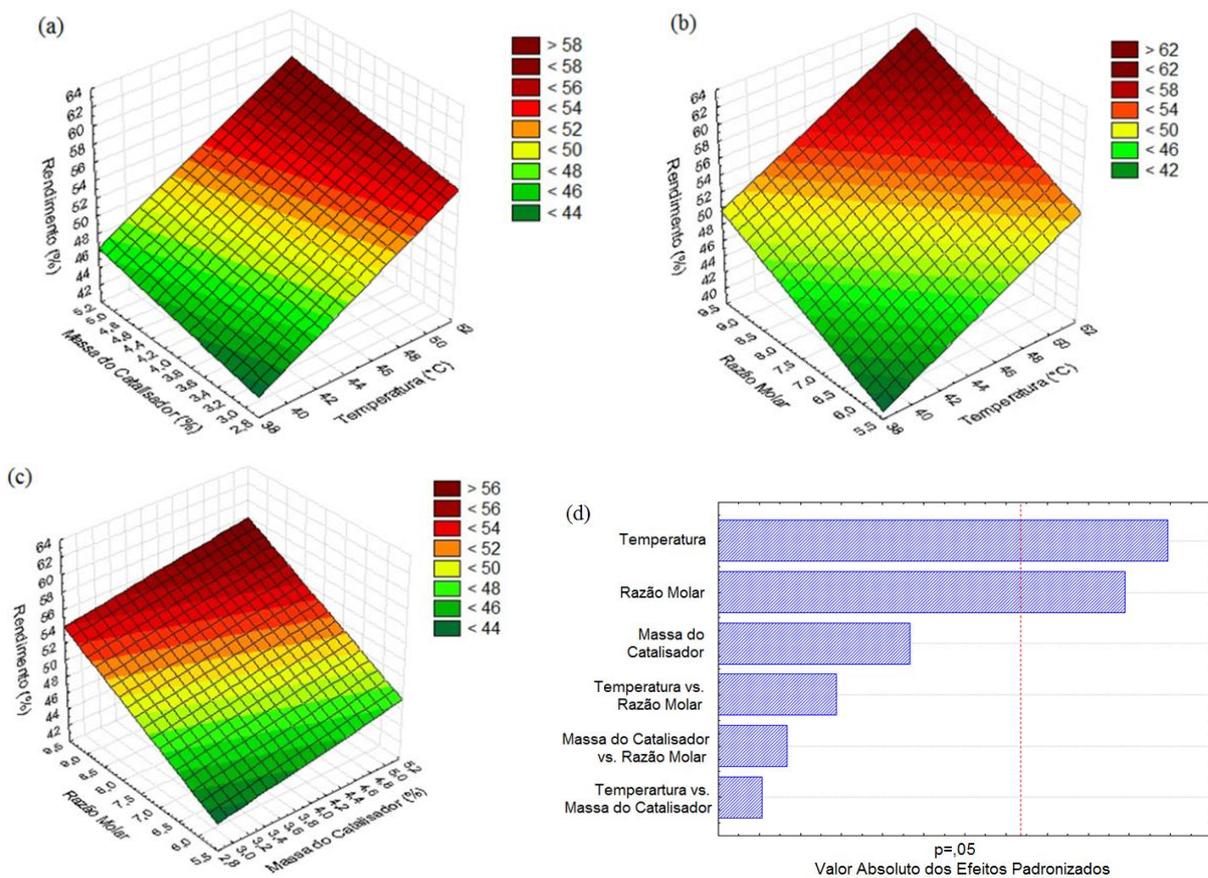


Figura 25: Superfície de resposta de rendimento de reação utilizando casca de ovo calcinada como catalisador (a) rendimento de reação vs. massa de catalisador e vs. temperatura para uma razão molar de 1:6 e 1:9 (óleo/álcool), (b) rendimento de reação vs. razão molar e vs. temperatura para uma massa de catalisador de 3% e 5% (em relação à massa de óleo), (c) rendimento de reação vs. razão molar e vs. massa de catalisador para uma temperatura de 40°C e 50°C e (d) gráfico de Pareto com 95% de confiança.

6.6 Análise do balanço de energia na placa absorvedora e no concentrador solar

A quantidade de radiação solar total incidente na superfície inclinada da placa absorvedora, das 09h00 as 14h00, com intervalos de uma hora, na cidade de Aracaju/SE, no experimento do dia 22/02/2018, determinada pela Equação 11, está descrita na Tabela 11, assim como as perdas calculadas devido à interação do sistema termossifão com o ambiente. Foi considerado, para cálculo de perdas por convecção natural, a Equação 22, utilizando as equações propostas por Azevedo e Sparrow, 1985 (Equação 19) e Hollands *et al.*, 1975 (Equação 20), denominada modelos 1 e 2, respectivamente, e a Equação 23, que leva em consideração a vazão mássica, denominada modelo 3. É possível perceber que a maior perda de energia é devido à convecção forçada provocada pelo vento.

Tabela 11 – Quantidade de energia total incidente na placa absorvedora, perdas de energia por radiação, convecção forçada e natural e comparação entre a quantidade de radiação absorvida pelo coletor solar por hora e as perdas de energia.

Hora da realização do experimento	h	9	10	11	12	13	14
Quantidade de radiação absorvida na área placa absorvedora	W	317,69	451,62	540,54	575,80	565,26	485,84
Perda de energia por convecção forçada	W	53,35	119,01	184,68	253,08	251,71	212,72
Perda de energia por radiação	W	0,00	0,01	0,02	0,06	0,06	0,03
Perda de energia por convecção natural (modelo 1)	W	4,75	5,34	8,59	9,83	8,32	7,63
Perda de energia por convecção natural (modelo 2)	W	7,57	9,02	14,99	17,56	14,85	13,46
Perda de energia por convecção natural (modelo 3)	W	34,77	31,97	46,063	48,69	41,256	39,50

A quantidade de energia (calor útil) entregue ao fluido está quantificada na Tabela 12. Os modelos numéricos (1 e 2) foram validados comparando os resultados com os dados medidos no dia que foi realizado o experimento. Em relação ao modelo 1, houve uma diferença de 10,88%, aproximadamente, quando comparamos com os resultados do modelo 3 (que leva em consideração a vazão mássica medida). Já quando comparamos os modelos 2 e 3, houve uma diferença de 9,23%, aproximadamente. Os resultados dos modelos numéricos correlacionados com os dados experimentais, estão dentro de uma faixa de precisão de aproximadamente $\pm 10\%$, proposta por Incropera *et al.* (2011).

Tabela 12 – Calor útil entregue ao fluido por hora.

Hora da realização do experimento	h	9	10	11	12	13	14
Calor útil entregue ao fluido (modelo 1)	W	259,59	327,26	347,25	312,83	305,17	265,46
Calor útil entregue ao fluido (modelo 2)	W	256,77	323,58	340,85	305,1	298,64	259,63
Calor útil entregue ao fluido (modelo 3)	W	229,56	300,62	309,78	273,95	272,22	233,58

Os valores dos rendimentos da placa absorvedora do sistema termossifão, calculados através dos três modelos, que consiste na relação em entre a radiação total absorvida pela placa e as perdas de energia na mesma, podem ser observados através da Tabela 13. Devido ao aumento da diferença de temperatura ao longo do experimento, o rendimento diminui. É

possível observar ainda da Tabela 13 que nas duas últimas horas, como há pouca variação de temperatura no sistema, há uma estabilidade no rendimento.

Tabela 13 – Rendimento da placa absorvedora.

Hora da realização do experimento	h	9	10	11	12	13	14
Modelo 1	%	81,70	72,46	64,24	54,32	53,98	54,63
Modelo 2	%	80,82	71,64	63,05	52,98	52,82	53,43
Modelo 3	%	72,25	66,56	57,30	47,57	48,15	48,07

A quantidade de energia total absorvida pela placa (I_t), em comparação com as perdas por convecção forçada (Q_{Cv}), radiação (Q_{Rd}) e convecção natural, utilizando três modelos proposto no trabalho, pode ser observada na Figura 26 (a). Nota-se que as perdas por convecção forçada (vento) são mais significativas. Na Figura 26 (b) está demonstrada a comparação entre as perdas envolvendo os três modelos propostos para convecção natural. A utilização do modelo 3, que leva em consideração o uso da vazão mássica, demonstrou uma maior perda de energia quando comparado aos modelo teóricos 1 e 2

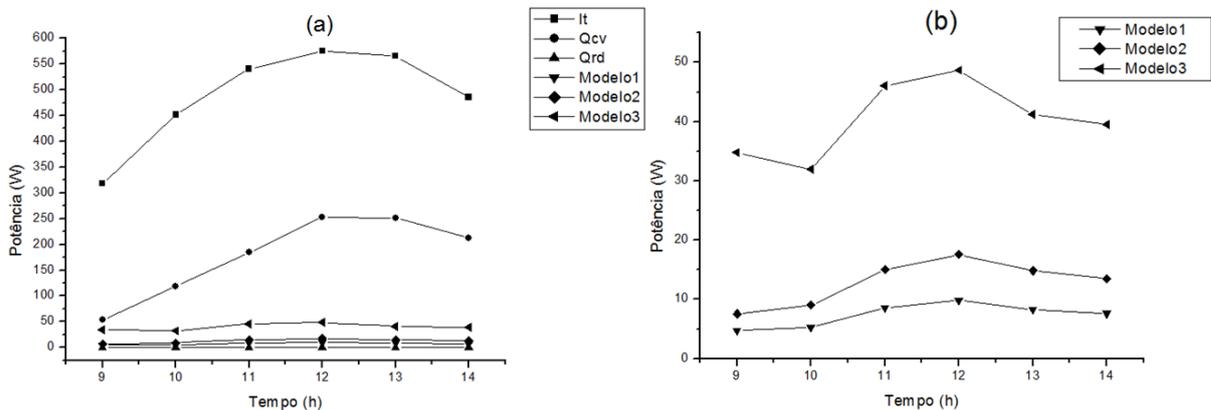


Figura 26: (a) Relação entre a energia total absorvida pela placa (I_t) e as perdas de energia por convecção forçada (Q_{Cv}), radiação (Q_{Rd}) e convecção natural calculada utilizando os modelos 1, 2 e 3 e (b) relação entre as perdas de energia por convecção natural calculada utilizando os modelos 1, 2 e 3.

A comparação entre a quantidade de energia absorvida pela placa e o calor útil entregue ao fluido, considerando as perdas por convecção forçada, radiação e convecção natural calculada utilizando os três modelos matemáticos pode ser observada na Figura 27. Os resultados do modelo que levou em consideração a vazão mássica nos cálculos (modelo 3) demonstraram uma menor energia absorvida pela placa, todavia, os resultados estão dentro da faixa de precisão quando comparados aos resultados utilizando os modelos teóricos 1 e 2 (INCROPERA *et al.*, 2011).

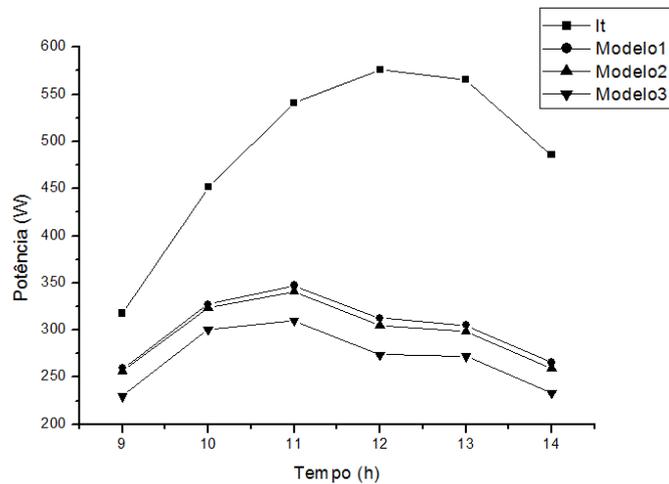


Figura 27: Relação entre a energia total absorvida pela placa (I_t) e o calor útil entregue ao fluido considerando as perdas por convecção forçada, radiação e convecção natural calculada utilizando os modelos 1, 2 e 3.

A Figura 28 demonstra o rendimento da placa absorvedora, comparando os resultados com os três modelos utilizados no trabalho. Há um decréscimo do rendimento ao longo do experimento visto que há um aumento na diferença de temperatura de entrada e saída da água na placa absorvedora. Em seu trabalho, DUFFIE e BECKMAN (2013) afirmam que quando o coletor solar se encontra na mesma temperatura de entrada do fluido, situação semelhante a do início do experimento, as perdas de calor para a vizinhança seriam mínimas e o rendimento seria máximo.

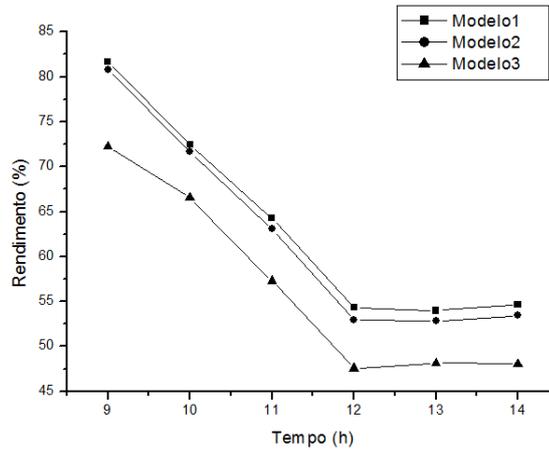


Figura 28: Relação entre os rendimentos utilizando os modelos 1, 2 e 3.

A quantidade de radiação solar total absorvida pelo reator, das 11h00 as 13h00, na cidade de Aracaju/SE, calculada através da Equação 33, no experimento de calcinação da casca de coco do dia 29/10/2017, foi de 2113,28. Devido à proximidade da parede do reator com as paredes do forno, e da proximidade da temperatura das mesmas, como pode observado através da Figura 21, as perdas por convecção natural foram desconsideradas, assim como a perda por condução, devido a pequena espessura da parede do reator, e as perdas por convecção forçada, visto que as paredes do forno impediam a passagem do vento.

Segundo Verma & Singh (2016), a potência necessária para carbonizar 1kg de casca de coco em uma hora é de, aproximadamente, 545 W. Logo, observamos que a potência total fornecida de 2113,28 kW, ao longo das três horas de experimento, foi suficiente para calcinar os 200 gramas de massa de casca de coco utilizada neste trabalho.

6.7 Análise da emissão de CO₂ e SO₂ no gerador à Diesel

A Figura 29 (a) mostra os valores instantâneos das concentrações de CO₂ e SO₂ quando utilizado diesel S500 puro no gerador. É possível perceber picos de concentração de CO₂, quando o motor está ligado, de 835 ppm e 726 ppm, assim como picos de concentração de SO₂ de 689 ppm e 625 ppm. Segundo Bierwirth (2019), uma breve exposição a essa concentração de CO₂ causa a um ser humano dores de cabeça, tontura e comprometimento moderado das funções cognitivas, enquanto KHAN & SIDDIQUI (2014) afirmam que uma exposição de 10 minutos, aproximadamente, a essas concentrações de SO₂ causam broncoespasmos em um ser humano.

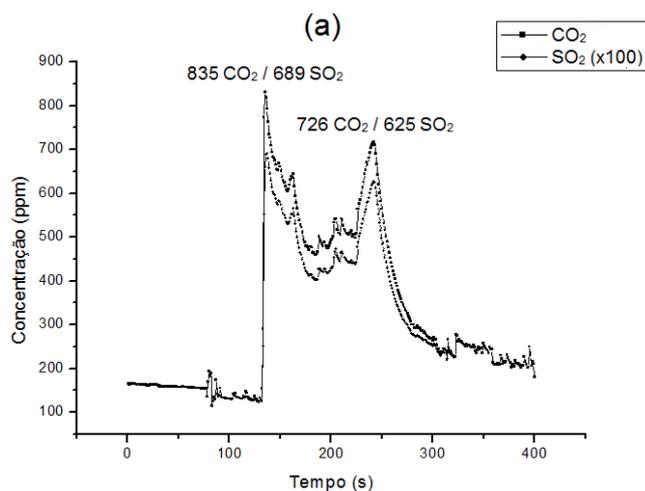


Figura 29 (a): Resultado do monitoramento da concentração de CO₂ e SO₂ emitidos pelo gerador com o uso do diesel S500 sem misturas.

Quando utilizada uma mistura contendo 10% de EEOGR à base de CCC e 90% de diesel S500 percebe-se, como demonstra a Figura 29 (b), uma redução na concentração dos gases, quando comparado com os valores demonstrados na Figura 29 (a), de até 4,07% para o CO₂, devido principalmente a presença de oxigênio derivado do etanol, que substitui os hidrocarbonetos presentes no diesel, e 2,46% para o SO₂, visto que não há presença de enxofre na constituição do ester etílico devido a sua natureza vegetal (CORONADO *et al.*, 2009).

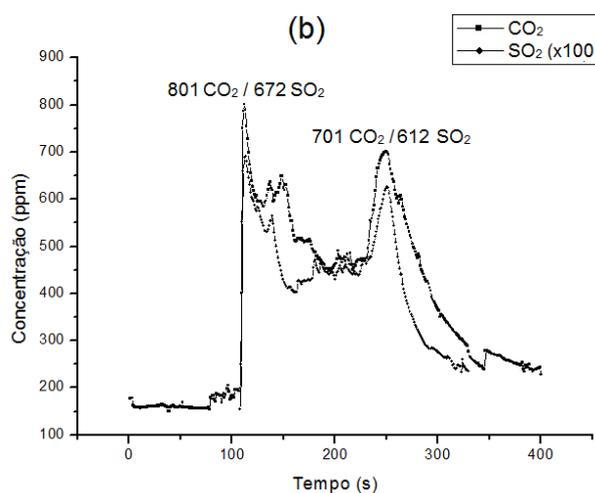


Figura 29 (b): Resultado do monitoramento da concentração de CO₂ e SO₂ emitidos pelo gerador com uma mistura de 10% de EEOGR a base de CCC.

É importante salientar que em 2017 mais de 36 bilhões de toneladas métricas de CO₂ foram emitidas para o meio ambiente através da utilização de combustíveis fósseis, e uma redução de 4% significariam uma diminuição sensível na emissão desse gás (STATISTA, 2019).

6.8 Custos para a montagem da planta

Na Tabela 14 estão descritos todos os custos para a montagem da planta. A mesma foi dividida em quatro partes: sistema de reação, sistema de aquecimento de água, sistema de produção de energia elétrica e sistema solar de calcinação da casca de coco.

Tabela 14 – Custo da planta de produção e seus equipamentos

Sistema de Reação	Equipamento	Descrição	Quantidade	Valor (R\$)
1	Reator de Aço Inox	Recipiente onde acontece a reação	1	600,00
2	Condensador de Vidro	Recuperação de gases	1	80,00
3	Agitador Mecânico	Misturador de fluídos	1	2500,00
4	Sensores de Temperatura	Aquisição de dados de temperatura direto dos fluidos	6	30,00
5	Arduino UNO e Rele	Gerenciamento da informação de todos os sensores e envio de sinal para bomba volumétrica	1	26,00
6	Bomba Volumétrica BF12	Envio de água quente para o reator	1	25,00
Sistema de Aquecimento de Água	Equipamento	Descrição	Quantidade	Valor (R\$)
7	Coletor Solar	Aquecimento de Água	1	140,00
8	Reservatório de Água	Reservatório de água quente	1	30,00
Sistema de Produção de Energia Elétrica	Equipamento	Descrição	Quantidade	Valor (R\$)
9	Sistema Fovoltaico	Produção de Energia Elétrica	2	1500,00
10	Controlador de Carga	Gerenciamento da Produção de Energia Elétrica	1	100,00
11	Baterias	Armazenamento de Energia Elétrica	2	1400,00
12	Conversor de Energia	Transformar Corrente Contínua em Corrente Alternada	1	500,00
Sistema Solar de Calcinação da Casca de Coco	Equipamento	Descrição	Quantidade	Valor (R\$)
14	Concentrador Solar	Captar energia solar para calcinação da casca de coco	1	3500,00
15	Forno	Acomodação da casca de coco para calcinação	1	1500,00
16	Termopares e Módulos MAX6675	Aquisição dos dados de temperatura dentro do forno	2	46,00
Total				11977,00

Salienta-se que o excedente de energia fornecido pelo sistema de produção de energia elétrica pelas placas fotovoltaicas pode ser tanto utilizado em outros equipamentos como no período da noite, devido à presença das baterias, e que, ao longo dos anos, a produção de energia cobrirá os custos do investimento.

7. CONCLUSÕES

O sistema utilizando o concentrador solar tipo Scheffler e forno (mufla solar) se comportou de forma satisfatória, fornecendo energia suficiente para calcinação das amostras com faixas de temperatura em conformidade com as da literatura.

As análises por MEV, isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (BET), Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Análise Termogravimétrica, evidenciaram catalisadores sintetizados com propriedades de acordo com a literatura.

Na análise por DRX dos catalisadores observou-se a presença de CaO e $Ca(OH)_2$ na COC, enquanto que percebeu-se na CCC a presença de $KAlO_2$, composto responsável pela atividade catalítica do material.

O sistema de monitoramento e controle de baixo custo da temperatura de todo o processo apresentou comportamento satisfatório, mantendo as temperaturas desejadas em todos os experimentos.

O sistema termossifão solar forneceu energia térmica suficiente para os experimentos, como foi comprovado através da validação dos dados por dois modelos teóricos, em comparação aos dados colhidos experimentalmente, para os cálculos do balanço de energia.

O sistema de produção de energia elétrica por painéis solares forneceu energia suficiente em todo o processo, tornando-a autônoma em termos de energia elétrica. É importante salientar que o valor do investimento desse sistema será recuperado com o passar do tempo.

As amostras de OGR e EEOGR produzidas foram caracterizadas físico-quimicamente levando em consideração normas nacionais e internacionais. Os resultados demonstram índices físico-químicos (teor de água, índice de acidez, massa específica e viscosidade) dentro dos padrões estabelecidos pela resolução 07/2008 da ANP. Para o EEOGR utilizando a COC houve um rendimento máximo de 84,3% a uma temperatura de $50^\circ C$, razão molar de 1:9 e massa de catalisador a 5%. O máximo rendimento utilizando CCC foi 61,6% com condições reacionais de $50^\circ C$, razão molar 1:9 e massa de catalisador a 5%. É possível perceber ainda, através dos dados obtidos dos experimentos, que o aumento de cada variável, separadamente,

está diretamente ligado, dentro dos limites propostos pelo trabalho, ao aumento do rendimento da reação.

Os testes de emissão de CO₂ e SO₂ utilizando diesel S500 puro e uma mistura de 10% com o combustível sintetizado utilizando CCC como catalisador no gerador a diesel, demonstrou uma redução de aproximadamente 4,07% na emissão de CO₂ e 2,46% na emissão de SO₂ quando comparado aos níveis de emissão ao utilizar diesel S500 puro.

Concomitantemente, conclui-se também que a planta de produção testada neste trabalho pode vir a ser utilizada como agente de inclusão social, pois além da possibilidade de incentivar a agricultura familiar para produção de biocombustível, através do cultivo de oleaginosas, também incentiva o reaproveitamento de resíduos agroindustriais, agregando valor ao mesmo, podendo assim ser utilizado como fonte de renda.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, S. H. Y.; HANAPI, N. H. M.; AZID, A.; UMAR, R.; HAFIZAN, J.; KHATOON, H.; ENDUT, AZIZAH. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, 2017.
- ALI, A. S.; ZANZINGER, Z.; DEBOSE, D.; STEPHENS, B. Open source building sensors (OSBSS): a low-cost Arduino-base platform for long-term indoor environmental data collection. *Building and Environment*, v. 100, pp. 114-126, 2016.
- ALTOÉ, L.; OLIVEIRA FILHO, D.; CARLO, J. C. Energy analysis of solar thermal systems for different demands of hot water in a single family dwelling. *Ambiente Construído*, v. 12, n. 3, p. 75-87, 2012.
- AMBAT, I.; SRIVASTAVA, V.; SILLANPÄ, M. Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 90, pp. 356–369, 2018.
- ALSHARIF, M.; KIM, J. Optimal Solar Power System for Remote Telecommunication Base Stations: A Case Study Based on the Characteristics of South Korea's Solar Radiation Exposure. *Sustainability*, v. 8, 2016.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLE, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, ANP, 2008. Resolução ANP Nº 7, DE 19.3.2008 - DOU 20.3.2008. Disponível em: http://www.udop.com.br/download/legislacao/comercializacao/juridico_legiscalcao/res_7_comercializacao_biodiesel.pdf>. Acesso em: 15 Jan. 2019.
- ARAÚJO, J. P.; AGRAWALL, P.; MÉLO, T. J. A. Blendas PLA/PEgAA: Avaliação da reatividade entre os polímeros e da concentração de PEgAA nas propriedades e na morfologia. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, n. 3, p. 118–127, 2015.
- ARSYAD, M. The morphology of coconut fiber surface under chemical treatment. *Revista Matéria*, v. 2, n. 1, p. 169-177, 2015.

- AYETOR, G. K., SUNNU, A., PARBEY, J. Effect of biodiesel production parameters on viscosity and yield of methyl esters: *Jatropha curcas*, *Elaeis guineensis* and *Cocos nucifera*. *Alexandria Engineering Journal*, v. 54, 1285–1290, 2016.
- AZEVEDO, L. F. A.; SPARROW, E. M. Natural convection in open-ended inclined channels. *Journal of Heat Transfer*, v. 107, pp. 893-901, 1985.
- BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL, BEN, 2017. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf>. Acesso em: 15 Jan. 2019.
- BALATHANGAM, P.; MATHIPRIYA, P.; PAVITHR, R.; PRITHIVIRAJ, G.; POORNIMA, U. Design and Evelopment of Arduino Conrolled Writing Robot. *International Research Journal of Engineering and Technology*, v. 4, n. 4, 2017.
- BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L. Efeitos da história nas propriedades do polímero PET: um experimento para ensino de análise térmica. *Química Nova*, vol. 34, pp. 1825-1829, 2011.
- BHASME, S.; THOSAR, A. G. Performance Analysis of Scheffler Reflector used for Solar Dry Cleaning. *International Journal of Engineering Innovation & Research*, v. 4, pp. 2277-5668, 2015.
- BHOWMIK, H.; AMIN, R. Efficiency improvement of flat plate solar collector using reflector. *Energy Reports*, v. 3, pp. 119-123, 2017.
- BIERWIRTH, P.N. Carbon Dioxide Toxicity and Climate Change: A Serious Unapprehended Risk for Human Health. 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/311844520_Carbon_dioxide_toxicity_and_climate_change_a_serious_unapprehended_risk_for_human_health>. Acesso em: 18 Jan. 2019.
- BILGIN, A.; GULUM, M., KOYUNCUOGLU, I. NAC, E. CAKMAK, A. Determination of transesterification reaction parameters giving the lowest viscosity waste cooking oil biodiesel. *Social and Behavioral Sciences*, vol. 195, pp. 2492-2500, 2015.
- BONDALETOV, V.; BONDALETOVA, L.; THANH, N. V.; BAIKOVA, N. Oxidation of Petroleum Resin based on Dicyclopentadiene Fraction. *Procedia Chemistry* 2015, v.15, 103–108, 2015.

- BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY, BPSRWE, 2017. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>>.
- BRAGA, M. B.; MAROUELLI, W. A.; RESENDE, G. M.; MOURA, M. S. B.; COSTA, N. D.; CALGARO, M.; CORREIA, J. S. Coberturas do solo e uso de manta agrotêxtil (TNT) no cultivo do meloeiro. *Hortic. Bras.*, vol. 35 n12, P. 147-153, 2017.
- BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de Agosto de 1981. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 31 ago. 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em: 13 Jan. 2019.
- BRASIL. Lei nº 13.263, de 23 de Março de 2016. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 23 mar. 2016. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm>. Acesso em: 13 Jan. 2019.
- CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K. S.; SILVA, C. E. F.; ALMEIDA, R. M. R. G. Bioethanol production from coconut husk fiber. *Ciência Rural*, Santa Maria, v. 46, n. 10, pp. 1872-1877, 2016.
- CASTRO, T. S.; SOUZA, T. M.; SILVEIRA, J. L. Feasibility of Electric Vehicle: Electricity by Grid \times Photovoltaic Energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 69, pp. 1077-1084, 2017.
- CHABNI, F.; TALEB, R.; BENBOUALI, A.; BOUTHIBA, M. A. The Application of Fuzzy Control in Water Tank Level Using Arduino. *International Journal of Advanced Computer Science and Applications*, v. 7, n. 4, 2017.
- CIMINO, S.; LISI, L.; ROMANUCCI, S. Catalysts for conversion of ethanol to butanol: Effect of acid-base and redox properties. *Catalysis Today*, v. 304, pp. 58-63, 2018.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPUCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos Para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). *Química Nova*, v. 34, nº3, p. 477-486, 2011.
- CORONADO, C. R.; CARVALHO JR, J. A.; SILVEIRA, J. L. Biodiesel CO₂ emissions: A comparison with the main fuels in the Brazilian market. *Fuel Processing Technology*, v. 90, pp. 204-211, 2009.

- CORSINI, A.; FANARILLO, G.; RISPOLI, F.; VENTURINI, P. Pollutant emissions in common-rail Diesel engines in extraurban cycle: rapeseed oils vs Diesel fuel. *Energy Procedia*, v. 82, 141 – 148, 2015.
- DERVISHI, S.; MAHDAVI, A. Computing diffuse fraction of global horizontal solar radiation: A model comparison. *Solar Energy*, v. 18, pp. 176-1802, 2012.
- DRAVID, M.N; CHANDAK, A.; PHUTE, S. U.; KHADSE, R. K.; ADCHIRTRE, H. R.; KULKARNI, S. D. The use of solar energy for powering a portable autoclave. *Journal of Hospital Infection*, vol. 80, pp. 345-347, 2012.
- DUFFIE, J.A.; BECKMAN, W.A. Solar Engineering of Thermal Processes, 4thEd, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.
- EDALATPOUR, M.; SOLANO, J. P. Thermal-hydraulic characteristics and exergy performance in tube-on-sheet flat plate solar collectors: Effects of nanofluids and mixed convection. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 118, pp. 397-409, 2017.
- ELSHARBINY, S.; TEAMAH, M. A.; MOUSSA, A. R. Natural convection heat transfer from an isothermal horizontal square cylinder. *Alexandria Engineering Journal*, v. 56, pp. 181-187, 2017.
- EMAMI, M. R. S. Mathematical Modeling of Thermosyphon Heat Exchanger for Energy Saving, *The Journal of Mathematics and Computer Science*, v. 5, p. 271-279, 2012.
- FERREIRA, M. D. P.; DANIEL, L. P.; LIMA, J. E. O Programa Brasileiro de Biodiesel e o Risco Associado ao Preço da Mamona em Irecê, *Bahia. RESR*, v. 53, n. 4, p. 667-682, 2015.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja - taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Quim. Nova*, v. 28, n. 1, pp. 19-23, 2005.
- FIGUEIRA, J. L. G. Casca do coco: aproveitamento industrial. COCO DA BAÍÁ: Uma alternativa agroindustrial e de reflorestamento para o noroeste do Paraná. Curitiba, *Caniatti Rodrigues*, p. 73–77, 2005.
- GARCIA, D. S.; MADRUGA, G. G.; AMÉRICO, J. P. Estudo de viabilidade na aplicação de painéis fotovoltaicos como geração complementar de energia na serra catarinense. *Business and Management Review*, v. 5, pp. 08-20, 2016.

- GARNIER, C.; MUNEER, T.; CURRIE, J. Numerical and empirical evaluation of a novel building integrated collector storage solar water heater. *Renewable Energy*, v. 126, pp. 281-295, 2018.
- GOLVEIA, N. Resíduos sólidos urbanos: impactos socioambientais e perspectiva de manejo sustentável com inclusão social. *Ciência & Saúde Coletiva*, v. 17, n.6, p.1503-1510, 2012.
- GRATUITO, M . K .B; PANYATHANMAPORN, T.; CHUMNANKLANG, R. A.; SIRINUNTAWITTAYA, N.; DUTTA, A. Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 11, p. 4887-4895, 2008.
- GUERRA, M. I. S.; VARELLA, F. K. O. M. Análise do desempenho térmico de um sistema de aquecimento solar de baixo custo na cidade de Mossoró (RN). *Holos*, vol. 4, pp. 241-268, 2014.
- GUPTA, A.; RATHOD, V. K. Calcium diglyceroxide catalyzed biodiesel production from waste cooking oil in the presence of microwave: Optimization and kinetic studies. *Renewable Energy*, vol. 121, pp. 757-767, 2018.
- HASSANI, H.; SILVA, E. S.; AL KAABI, A. M. The role of innovation and technology in sustaining the petroleum and petrochemical industry. *Technological Forecasting & Social Change*, v. 119, p. 1-17, 2017.
- HIDAYU, A. R.; MUDA, N. Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. *Procedia Engineering*, v. 148, 106–113, 2016.
- HOFFMAN, L. A.; NGO, T. T. Affordable solar thermal water heating solution for rural Dominican Republic. *Renewable Energy*, v. 115, p.p. 1220-1230, 2018.
- HOLLANDS, K. G. T.; RAITHBY, G. D.; KONICEK, L. Correlation equations for free convection heat transfer in horizontal layers of air and water. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol 18, pp. 879-884, 1975.
- HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; QUARCIONI, V. A.; MEDEIROS, M H. F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. *Revista Matéria*, v 22, n 3. 2017.

- INCROPERA, F. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; DEWITT, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. 7 ed, Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, IBGE, disponível em: <
<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/agricultura-e-pecuaria>>.
- ISLAM, A.; YAP, Y. H. T.; RAVINDRA, P. TEO, S. H., SIVASANGAR, S, CHAN, E. S. Biodiesel synthesis over millimetric γ -Al₂O₃ catalyst. *Energy*, vol. 89, pp. 965-973, 2015.
- IYER, H.; WAGAJ, C.; NEWALE, N.; MHATRE, G. Arduino Base Home Automation System: A Survey. *International Journal of Computer Applications*, v. 115. n. 8, 2015.
- JIANG, Y.; ZHANG, Y. Supply chain optimization of biodiesel produced from waste cooking oil. *Transportation Research Procedia*, v. 12, 938–949, 2016.
- JOSHI, G.; RAWAT, D. S.; LAMB, 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*, v. 96, 258–267, 2015.
- KALOGIROU, S. Solar thermal collectors and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* v. 30, p. 231-295, 2004.
- KAMPF, G. Efficacy of ethanol against viruses in hand disinfection. *The Journal of Hospital Infection*, v. 98, pp. 331-338, 2018.
- KATYAL, A.; YADAV, R.; PANDEY, M. Wireless Arduino Based Weather Station. *International Journal of Advanced Research in Computer and Communication Engineering*, v. 5, n. 4, 2016.
- KHAN, R. R.; SIDDIQUI, M. J. A. Review on effects of Particulates; Sulfur Dioxide and Nitrogen Dioxide on Human Health. *International Research Journal of Environment Sciences*, v. 3, pp. 70-73, 2014.
- KHATIB, T.; ELMENREICH, W. A Model for Hourly Solar Radiation Data Generation from Daily Solar Radiation Data Using a Generalized Regression Artificial Neural Network. *International Journal of Photoenergy*, v 2015, pp. 1-14, 2015.
- KHOLOD, N.; EVANS, M.; Reducing black carbon emissions from diesel vehicles in Russia: An assessment and policy recommendations. *Environmental Science & Policy*, v. 56, p. 1-8, 2016.

- KIM, J.; JEONG, S. Economic and Environmental Cost Analysis of Incineration and Recovery Alternatives for Flammable Industrial Waste: The Case of South Korea. *Sustainability*, v. 9, p. 1-16, 2017.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology*, vol. 86, p. 1059-1070, 2005.
- KOCHEPKA, D. M.; DILL, L. P.; COUTO, G. H.; KRIEGER, N.; RAMOS, L. P. Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Waste Cooking Oil Using Novozym 435 in a Solvent-Free System. *Energy Fuels*, v. 29, n. 12, pp. 8074–8081, 2015.
- KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, vol. 87, pp. 2798-2806, 2008.
- KRAUSE, M. R.; MONACO, P. A. V. L.; HADDADE, I. R.; MENEGHELLI, L. A. M.; SOUZA, T. D. Aproveitamento de resíduos agrícolas na composição de substratos para produção de mudas de tomateiro. *Hortic. Bras.* v.35 n 2, P. 305-310, 2017.
- KUMAR, D.; ALI, A. Nanocrystalline KeCaO for the transesterification of a variety of feedstocks: structure, kinetics and catalytic properties. *Biomass Bioenergy*, vol. 46, 2012.
- KUMAR, N. Impact of Clean Development Mechanism on Eco-friendly *Energy Recovery Technology*. *Procedia Technology*, v. 21, p 54-58, 2015.
- KUMAR, S. T.; YADAV, V.; SAHOO, U.; SINGH, S. K. Experimental investigation of 16 square meter Scheffler concentrator system and its performance assessments for various regions of India. *Thermal Science and Engineering Progress*, v. 10, pp. 103-111, 2019.
- LI, Y.; DU, W.; LIU, D. Efficient biodiesel production from phospholipids-containing oil: Synchronou catalysis with phospholipase and lipase. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 94, pp. 45-49, 2015.
- LI, H.; YANG, W.; ZHOU, D.; YU, W. Numerical study of the effects of biodiesel unsaturation on combustion and emission characteristics in diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, vol. 137, pp. 310-318, 2018.
- LINCOT, D. The new paradigm of photovoltaics: From powering satellites to powering humanity. *Comptes Rendus Physique*, v. 18, n. 7, pp. 381-390, 2016.

- LIU, G. Sustainable feasibility of solar photovoltaic powered street lighting systems. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, v. 56, pp. 168-174, 2014.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Quim. Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- MALLICK, B.; PATRO, A. K. Heart rate monitoring system using finger tip through arduino and processing software. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research*, v. 5, pp. 1-6, 2016.
- MARCELINO, M. M.; MELO, S. A. B. V.; TORRES, E. A. Caracterização da biomassa da casca de coco para obtenção de energia. *Bahia análises e dados*, v. 27, pp. 336-355, 2017.
- MARDHIAH, H. H.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H., LIM, S.; LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 1225-1236, 2017.
- MARGARETHA, Y. Y.; PRASTYO, H. S.; AYUCITRA, A. A.; ISMADJI, S. Calcium oxide from Pomacea sp. shell as a catalyst for biodiesel production. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, vol. 3, 2012.
- MATOS, R. LIANG, D.; ALMEIDA, J.; TIBÚRCIO, B. D., VISTAS, C.R. High-efficiency solar laser pumping by a modified ring-array concentrator. *Optics Communications*, vol. 420, pp. 6-13, 2018.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. *Rev. Virtual Quim.*, vol. 5, n. 1, pp. 63-73, 2013.
- MICICOVÁ, Z.; PAJTASOVA, M.; DOMCEKOVA, S.; ONDRUSOVA, D.; RANIK, L.; LIPTAKOVA, T. Inorganic materials and their use in polymeric materials, *Procedia Engineering*, v. 136, p. 239–244, 2016.
- MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, MDA. Disponível em: <<http://www.mda.gov.br/sitemda/secretaria/saf-biodiesel/o-que-%C3%A9-o-programa-nacional-de-produ%C3%A7%C3%A3o-e-uso-do-biodiesel-pnpb>>. Acesso em: 15 Jan. 2019.

- MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO AGRÁRIO, MDA. Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/arquivos/clima/convencao/indc/Acordo_Paris.pdf. Acesso em: 15 Jan. 2019.
- MORAES, S. L.; MASSOLA, C. P.; SACCOCCIO, E. M.; SILVA, D. P.; GUIMARÃES, Y. B. T. Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada. *Revista IPT | Tecnologia e Inovação*, v.1, n.4, abr., 2017.
- MÜLLER, F.; PATEL, H.; BLUMENTHAL, D.; POZIVIL, P.; DAS, P. WIECKERT, C.; MAITI, P.; MAITI, S.; STEINFELD, A. Co-production of syngas and potassium-based fertilizer by solar-driven thermochemical conversion of crop residues. *Fuel Processing Technology*, vol. 171, pp. 89-99, 2018.
- MUNIR, A.; HENSEL, O.; SCHEFFLER, W. Design principle and calculations of a Scheffler fixed focus concentrator for medium temperature applications. *Solar Energy*, v. 84, pp. 1490-1502, 2010.
- MUSA, I. A. The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, p. 21–31, 2016.
- NASPOLINI, H. F.; RÜTHER, R. Impacts of Domestic Solar Water Heating (DSWH) systems on the cost of a hot shower in low-income dwellings in Brazil. *Renewable Energy*, v. 111, pp. 124-130, 2017.
- 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. *Asian-Pacific Journal of Chemical Engineering*, pp. 1-7, 2013.
- NAVES, M. M. V.; FERNANDES, D. C. Food fortification with egg shell powder as a calcium source. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, v. 27, p. 99-103, 2007.
- NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Energy recovery from cork industrial waste: Production and characterisation of cork pellets. *Applied Energy*, v. 127, p. 135-140, 2014.
- OLIVEIRA, A. C. M.; SANTOS, M. S., BRANDÃO, L. M. S., RESENDE, I. T. F.; LEO, I. M.; MORILLO, E. S.; YERGA, J. L. G., EGUES, S. M., FIGUEIREDO, R. T. The effect of cellulose loading on the photoactivity of cellulose-TiO₂ hybrids for hydrogen

- production under simulated sunlight. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, pp. 28747-28754, 2017.
- OLIVEIRA, D. M.; ONGARATTO, D. P.; FONTOURA, L. A. M.; NACIUK, F. F.; SANTOS, V. O. B., KUNZ, J. D.; MARQUES, M. V. Obtenção de biodiesel por transesterificação em dois estágios e sua caracterização por cromatografia gasosa: óleos e gorduras em laboratório de química orgânica. *Quim. Nova*, v. 36, n. 5, p. 734-737, 2013.
- OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 75, pp. 168-179, 2017.
- PANDE, P. H.; SOLANLE, N. N.; PANPATTE, S. G. Security System Using Arduino Microcontroller. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, v. 4, n. 3, 2017.
- PANDIT, P. R.; FULEKAR, M. H. Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimized by response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, v. 198, pp. 319-329, 2017.
- PETROV, L. A.; ALHAMED, Y.; AL-ZAHRANI, A.; DAOUS, M. Role of Chemical Kinetics in the Heterogeneous Catalysis Studies. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 32, n. 7, 2012.
- PIMENTA, A. S.; SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O. Utilização de resíduos de coco (*Cocos nucifera*) carbonizado para a produção de briquetes. *Ciênc. Florest.*, v 25, n 1, 2015.
- PHIRAPHAT, S.; PROMMAS, R.; PUANGSOMBUT, W. Experimental study of natural convection in PV roof solar collector. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 89, pp. 31-38, 2017..
- QIN, X.; SHEN, Y.; SHAO, S. The Application Study in Solar Energy Technology for Highway Service Area: A Case Study of West Lushan Highway Low-Carbon Service Area in China. *International Journal of Photoenergy*, v. 2015, pp. 1-8, 2015.
- RAEISSADATI, M.; MOHEIMANI, N. R.; PARLEVLIET, D. Luminescent solar concentrator panels for increasing the efficiency of mass microalgal production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 101, PP. 47-59, 2019.

- RATHMANN, R. Impactos da adoção de metas de redução de emissão de gases de efeito estufa sobre a competitividade de setores industriais energointensivos do Brasil. Tese de Doutorado, UFRJ, 412f. 2012.
- REHAN, M.; GARDY, J.; DEMIRBAS, A.; RASHID, U.; BUDZIANOWSKI, W. M.; PANT, D.; NIZAMI, A. S. Waste to biodiesel: A preliminary assessment for Saudi Arabia. *Bioresource Technology*, pp, 17-25, 2018.
- RIMKUS, A.; BERIOZA, M.; MELAIKA, M.; JUKNELEVICIUS, R.; BOGDANOVICIUS, Z. Improvement of the Compression-Ignition Engine Indicators Using Dual Fuel (Diesel and Liquefied Petroleum Gas). *Procedia Engineering*, v. 134, p. 30–39, 2016.
- RODRIGUES, A. S.; ÁVILA, S. G. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. *Revista Virtual da Química*, v. 9, pp. 596-607, 2017.
- SACIA, E. R.; RAMKUMAR, S.; PHALAK, N.; FAN, L. S. Synthesis and Regeneration of Sustainable CaO Sorbents from Chicken Eggshells for Enhanced Carbon Dioxide Capture. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2013, vol. 1, pp. 903–909, 2013.
- SAHAR, S. S.; IQBAL, J.; ULLH., 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*, v. 41, pp. 220-226, 2018.
- SAKTHIVEL, P.; SUBRAMANIAN, K. A.; MATHAI, R. Indian scenario of ethanol fuel and its utilization in automotive transportation sector. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 132, pp. 102-120, 2018.
- SANTOS, L. K.; CESTARI, A. Alumínio de Potássio: Um Catalisador Sintético e Reutilizável para Uso na Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 6, pp. 1021-2032, 2014.
- SANTOS, S. F. O. M.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. *Produção*, v. 22, n. 2, p. 309-321, 2012.
- SCOLAR, J.; MARTINS, D.; ESCOBEDO, J. F. Estimativa da irradiação total sobre uma superfície inclinada a partir da irradiação global na horizontal. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 21, pp. 249-258.

- SHANKS, K.; SENTHILARASU, S.; MALLICK, T. K. Optics for concentrating photovoltaics: Trends, limits and opportunities for materials and design. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 60, p. 394–407, 2016.
- SHAO, W.; LIU, J.; ZHU, M.; WENG, B.; WANG, N.; HUANG, H.; YU, Y.; YAN, D.; JIANG, S. Evaluation of a photovoltaic water-supply scheme for the surface water system in Xiamen, China, *Applied Energy*, v. 230, pp. 357-373, 2018.
- SIVAKUMAR, P.; CHRISTRAJ, W.; SRIDHARAN, M.; JAYANAKATHI, N. Performance improvements study of solar water heating system. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, v. 7. pp. 45-49, 2012.
- SOARES, F. B.; MIYAMARU, E. S.; MARTINS, G. Desempenho ambiental da destinação e do tratamento de resíduos sólidos urbanos com reaproveitamento energético por meio da avaliação do ciclo de vida na Central de Tratamento de Resíduos – Caieiras. *Eng Sanit Ambient*, vol. 22, n. 5, pp. 993-1003, 2017.
- SONG, C.; WU, S.; CHENG, M.; TAO, P.; SHAO, M.; GAO, G. Adsorption Studies of Coconut Shell Carbons Prepared by KOH Activation for Removal of Lead(II) From Aqueous Solutions. *Sustainability*, v. 6, p. 86-98, 2014.
- SOUSA, L. S.; MOURA, C. V. R.; OLIVEIRA, J. E.; MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. *Fuel*, v. 134, p. 420-428, 2014.
- STANCIU, C.; STANCIU, D.; GHEORGHIAN, A. T. Thermal Analysis of a Solar Powered Absorption Cooling System with Fully Mixed Thermal Storage at Startup. *Energies*, v. 10, pp. 1-19, 2017.
- STATISTA. Global CO₂ emissions from 1997 to 2017 (in billion metric tons). Disponível em: < <https://www.statista.com/statistics/276629/global-co2-emissions/>>. Acesso em: 20 Jan. 2019.
- SUBHEDAR, P. B.; GOGATE, P. R. Ultrasound assisted intensification of biodiesel production using enzymatic interesterification. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 29, pp. 67-75, 2016.
- TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; HIPOLITO, C. N.; YAP, Y. H. T. Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance. *Applied Energy*, v. 160, pp. 58–70, 2015.

- TEO, S. H.; ISLAM, A.; MASOUMI, H. R. F.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Effective synthesis of biodiesel from *Jatropha curcas* oil using betaine assisted nanoparticle heterogeneous catalyst from eggshell of *Gallus domesticus*. *Renewable Energy*, vol. 111, pp. 892-905, 2017.
- THOAI, D. N.; KUMAR, A.; PRASERTSIT, K.; TONGURAI, C. Evaluation of Biodiesel Production Process by the determining of the Total Glycerol Content in Biodiesel. *Energy Procedia*, vol. 138, pp. 544-551, 2017.
- THUSHARI, I.; BABEL, S.; SAMART, C. Biodiesel production in an autoclave reactor using waste palm oil and coconut coir husk derived catalyst. *Renewable Energy*, v. 134, pp. 125-134, 2019.
- TOLLER, M. A Transformação de Resíduos Agroindustriais Através de Biodigestores: Uma Gestão Sócio-Ambiental. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v.5, pp. 42-50, 2016.
- ULLAH, Z.; BUSTAM, M. Z.; MAN, Z. Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst. *Renewable Energy*, vol. 77, 2015.
- VADERY, V.; NARAYANAN, B N.; RAMKRISHNAN, R. M.; CHERIKKALLINMEL, S. K.; SUGUNAN, S.; NARAYANAN, D. P.; ASIDHARAN, S. Room temperature production of *jatropha* biodiesel over coconut husk ash. *Energy*, 2014.
- VERMA, P.; SHARMA, M. P. Comparative analysis of effect of methanol and ethanol on Karanja biodiesel production and its optimisation. *Fuel*, v. 180, pp. 164-174, 2016.
- VERMA, A.; SINGH, V. K. Experimental Investigations on Thermal Properties of Coconut Shell Particles in DAP Solution for Use in Green Composite Applications. *Journal of Material Science & Engineering*, v. 5, pp. 1-5., 2016.
- VIEIRA, R. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. *Quim. Nova*, v. 26, n. 5, p. 665-669, 2003
- VILLAMIL, A. A.; HORTÚA, J. E.; LÓPEZ, A. Comparison of thermal solar collector technologies and their applications. *Tecciencia*, v. 8, n. 15., p. 27-35, 2013.
- WERLE, A. P.; LOH, K.; JOHN, V. M. Pintura à base de cal como alternativa de revestimento frio. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v 14, n 3, p 149-157, 2014.

- WITOON, T. Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. *Ceramics International*, v. 37, p. 3291–3298, 2011.
- YU, H.; NIU, S.; BAI, T.; TANG, X.; LU, C. Microwave-assisted preparation of coal-based heterogeneous acid catalyst and its catalytic performance in esterification. *Journal of Cleaner Production*, v. 183, p. 67-76, 2018.
- ZHU, Y.; KOLAR, P.; Investigation of adsorption of p -cresol on coconut shell-derived activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 26, 2016.