

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

MATHEUS SILVA DE ASSIS

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ POR
TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA UTILIZANDO CaO DE CASCAS DE
OVOS COMO CATALISADOR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO - PR
2022

MATHEUS SILVA DE ASSIS

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ POR
TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA UTILIZANDO CaO DE CASCAS DE
OVOS COMO CATALISADOR**

**Biodiesel production from coffee grounds oil by heterogeneous
transesterification using eggshell CaO as catalyst**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Química Industrial da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Péricles Inácio Khalaf.

PATO BRANCO - PR

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Pato Branco
COQUI/DAQUI
Bacharelado em Química Industrial



TERMO DE APROVAÇÃO

**PRODUÇÃO DE BODIESELA PARTIR DO ÓLEO DA BORRA DE CAFÉ POR
TRANSESTERIFICAÇÃO HETEROGÊNEA UTILIZANDO CaO DE CASCAS DE
OVOS COMO CATALISADOR**

por

MATHEUS SILVA DE ASSIS

Este trabalho de conclusão de curso foi apresentado em 09 de dezembro de 2022 como requisito parcial para a obtenção do título de bacharel em Química Industrial. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Péricles Inácio Khalaf

Prof. Orientador

Rodrigo Brackmann

Membro titular

Patricia Teixeira Marques

Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.058802/2022-83 e documento 3140339.

Dedico este trabalho ao meu pai (*in memoriam*), que esteve comigo em pessoa quando iniciei este curso, mas que agora estará em minha memória quando concluir.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe e ao meu falecido pai. Àqueles que fizeram ser quem eu sou, em sempre apoiarem meus objetivos e metas traçadas para a vida. Meus eternos exemplos de vida, Glauciene da Silva Pessoa e Christian Luis Bastos de Assis, dedico essa conquista para vocês.

Agradeço aos meus familiares, que sempre estiveram dispostos a me auxiliar nos meus piores momentos e dificuldades da vida adulta. Vó Christina, Vó Marta, Vó Bugrão, Tio Lê, Tio Rudson, Tia Érica, Tia Karina, Tia Viviane, Tia Tuta, Tio Marco e eu irmão Kayqui, muito obrigado por tudo o que fizeram para me ajudar a concluir esta graduação.

Agradeço aos meus melhores amigos, pessoas que conheci neste período em que estive na graduação e que levarei para o resto de minha vida. Estiveram comigo nos meus piores e melhores momentos, e que levarei para o resto da vida. Gabriela, Thaliny e Luciano, vocês são pessoas que eu considero muito e que desejo muito que vençam nesta vida, muito obrigado por me dar o que o dinheiro não pode comprar, a amizade de vocês.

Agradeço a todos os integrantes da República Babilônia, que marcaram muito o meu último ano na graduação. Pessoas que em muito pouco tempo garantiram vaga na minha prateleira de pessoas que quero levar para a vida toda. Banheta, Vina, Fefê, Guilherme Gamer, Vetor, Penny, Matias, Contra-Filé, Xerox, Major, Glúten, Brunão e Bibi Brilhante, muito obrigado por me proporcionarem momentos muito marcantes nesta vida.

Agradeço ao professor Péricles Inácio Khalaf, pela orientação e enorme paciência que teve com a minha pessoa. Pelas conversas sobre política e sobre a vida.

Agradeço aos professores Rodrigo, Raquel, Márcio, Patricia, Zorel e Liliam, e a todos os alunos envolvidos nas Oficinas de Procedimentos Básicos de Laboratório, por sempre acreditarem no meu potencial e me proporcionarem a vivência de ser o professor Assis e contribuírem com meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Por fim, agradeço aos estagiários e supervisores do LAQUA, Central de Análises e do laboratório 2, pela parceria e por toda contribuição neste trabalho

Sou grato a vida em poder ser aluno da UTFPR campus Pato Branco.

RESUMO

A sociedade vem enfrentando, nos últimos anos, vários problemas e crises relacionados a utilização de combustíveis fósseis, como o elevado custo devido a sua escassez cada vez mais próxima e a grande contribuição com a poluição global. A comunidade científica vem buscando fontes de energia renováveis e de baixo custo, a fim de produzirem combustíveis alternativos para suprir as demandas energéticas da população mundial, o biodiesel foi uma das alternativas desenvolvidas. A borra de café e cascas de ovos são um dos resíduos domésticos mais produzidos no Brasil e no mundo, resíduos esses que possuem um grande potencial a ser explorado para produção industrial de produtos de alto valor agregado, por exemplo o biodiesel. Os triglicerídeos que compõem a borra de café podem ser extraídos utilizando-se solventes orgânicos, o *n*-hexano por exemplo. As cascas de ovos mostram ser uma excelente fonte de carbonato de cálcio, que pode ser convertido em óxido de cálcio, um catalisador eficiente e promissor que atua na reação de transesterificação da síntese de biodiesel.

Palavras-chave: biodiesel; catálise heterogênea; borra de café; cascas de ovos.

ABSTRACT

Society has been facing, in recent years, several problems and crises related to the use of fossil fuels, such as the high cost due to its ever closer scarcity and the great contribution to global pollution. The scientific community has been looking for renewable and low-cost energy sources in order to produce alternative fuels to meet the energy demands of the world population, biodiesel was one of the developed alternatives. Coffee grounds and eggshells are one of the most produced household wastes in Brazil and in the world, wastes that have great potential to be explored for the industrial production of high added value products, such as biodiesel. The triglycerides that make up the coffee grounds can be extracted using organic solvents, n-hexane for example. Eggshells show to be an excellent source of calcium carbonate, which can be converted into calcium oxide, an efficient and promising catalyst that acts in the transesterification reaction of biodiesel synthesis.

Keywords: biodiesel; heterogeneous catalysis; coffee grounds; eggshells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Perfil de reação para reações catalisadas e não catalisadas Erro! Indicador não definido.	20
Figura 3.2 – Mecanismo da catálise heterogênea com CaO na transesterificação	22
Figura 3.3 – Reação química de transesterificação catalisada por NaOH Erro! Indicador não definido.	3
Figura 4.1 – Sistema de plasma-frio	26
Figura 4.2 – Descarga de plasma-frio sob a suspensão de borra de café Erro! Indicador não definido.	27
Figura 4.3 – Secagem em estufa das suspensões de borra de café após a pré-extração por plasma	30
Figura 4.4 – Sistema de extração Soxhlet junto com o sistema de refluxo de água Erro! Indicador não definido.	
Figura 4.5 – Processo de rota evaporação para obtenção do óleo e recuperação do <i>n</i>-hexano	31
Figura 4.6 – Análise de índice de acidez em óleos vegetais Erro! Indicador não definido.	2
Figura 4.7 – Análise de índice de saponificação em óleos vegetais	33
Figura 4.8 – Espectrômetro de infravermelho na região do Médio com Transformada de Fourier (FT-MIR) Erro! Indicador não definido.	
Figura 4.9 – Etapas da obtenção do catalisador CaO	35
Figura 4.10 – Difratorômetro de raios-X Erro! Indicador não definido.	6
Figura 4.11 – Equação química da transesterificação Erro! Indicador não definido.	6
Figura 4.12 – Aparato para a reação de transesterificação	38
Figura 4.13 – Produto da reação obtido após a transesterificação dos óleos vegetais Erro! Indicador não definido.	9
Figura 4.14 – Purificação do biodiesel	40
Figura 4.15 – Biodiesel após a purificação Erro! Indicador não definido.	
Figura 4.16 – Análise do ponto de ignição do biodiesel	41

Figura 5.1 – Superfície de resposta que correlaciona o tempo de descarga de plasma (min) e a temperatura do processo (°C) com o rendimento de óleo na extração (%m/m)Erro! Indicador não definido.	43
Figura 5.2 – Superfície de resposta que correlaciona o tempo de descarga de plasma (min) e a temperatura do processo (°C) com o rendimento de óleo na extração (%m/m).....	43
Figura 5.3 – Diagrama de Pareto correlacionando o rendimento percentual de óleo e as variáveis do processo de pré-extraçãoErro! Indicador não definido.	
Figura 5.4 – Reação química de saponificação de um óleo vegetal.....	47
Figura 5.5 – Espectros de FTIR-ATR das amostras de óleo de soja refinado comercial e de óleo da borra de caféErro! Indicador não definido.	48
Figura 5.6 – Espectros de FTIR-ATR da casca de ovo e do catalisador CaO calcinado em 800 °C e em 1000 °C.....	49
Figura 5.7 – Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X das cascas de ovos e do catalisador CaO calcinado em 800 e 1000 °CErro! Indicador não definido.	50
Figura 5.8 – Espectros de FTIR-ATR do óleo e do biodiesel da borra de café...	54
Figura 5.9 – Espectros de FTIR-ATR do óleo e do biodiesel de soja refinado comercial.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Níveis dos fatores utilizados no planejamento experimental 2² com 3 pontos centraisErro! Indicador não definido.**8**

Tabela 4.2 – Níveis dos fatores utilizados no planejamento experimental 2² com 3 pontos centrais com seus respectivos valoresErro! Indicador não definido.**8**

Tabela 4.3 – Delineamento de ensaios do planejamento experimental da pré-extração por plasmaErro! Indicador não definido.**9**

Tabela 5.1 – Resultados do planejamento experimental de pré-extração por plasmaErro! Indicador não definido.**42**

Tabela 5.2 – Comparação entre o rendimento de óleo da borra de café da condição otimizada e a borra de café controleErro! Indicador não definido.

Tabela 5.3 – Parâmetros de acidez do óleo de soja refinado comercial e do óleo da borra de caféErro! Indicador não definido.

Tabela 5.4 – Índices de saponificação do óleo de soja refinado comercial e do óleo da borra de caféErro! Indicador não definido.**47**

Tabela 5.5 – Rendimentos experimentais de cada reação química de transesterificaçãoErro! Indicador não definido.**52**

Tabela 5.6 – Temperatura de ignição dos biodieseis produzidosErro! Indicador não definido.**53**

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo Geral	14
2.2	Objetivos Específicos	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	Borra de café.....	15
3.2	Óleos e gorduras	16
3.3	Pré-extração e extração de óleo da borra de café	17
3.4	Plasma.....	18
3.5	Catalisadores	19
3.5.1	Catálise Heterogênea	21
3.6	Transesterificação.....	22
3.7	Biodiesel	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Preparo da borra de café	25
4.2	Pré-extração por plasma.....	25
4.2.1	Sistema de plasma-frio	26
4.2.2	Pré-extração do óleo de borra de café.....	27
4.3	Extração de óleo da borra do café	30
4.4	Caracterização do óleo extraído.....	32
4.4.1	Determinação do teor de acidez	32
4.4.2	Determinação do índice de saponificação	33
4.4.3	Caracterização de óleos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.5	Preparo do catalisador.....	34

SUMÁRIO

4.5.1	Caracterização das cascas de ovo e do CaO	35
4.6	Síntese do biodiesel	36
4.6.1	Balanço estequiométrico	36
4.6.2	Reação de transesterificação	38
4.6.3	Caracterização do biodiesel	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1	Óleo da borra de café	42
5.1.1	Planejamento experimental da pré-extração por plasma	42
5.1.2	Determinação do teor de acidez	45
5.1.3	Determinação do índice de saponificação	46
5.1.4	Caracterização dos óleos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	48
5.2	Caracterização das cascas de ovos e do CaO	49
5.2.1	Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)	49
5.2.2	Difratometria de raios-X (DRX)	50
5.3	Síntese de biodiesel	51
5.3.1	Rendimento de biodiesel	51
5.3.2	Caracterização do biodiesel	52
5.3.3	Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)	53
6	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

1 INTRODUÇÃO

Os principais materiais utilizados como fonte de energia atualmente são os combustíveis fósseis, oriundos da decomposição de resíduos orgânicos, tais como resíduos de árvores ou animais mortos que foram soterrados, entraram em processo de decomposição e depois foram fossilizados. Os combustíveis fósseis mais conhecidos são carvão natural, gás mineral, e petróleo. E pelo fato de possuírem alta quantidade de carbono, a sua queima produz grande quantidade de energia, utilizada para movimentar motores, para o aquecimento de materiais e outras funções (REDAÇÃO PENSAMENTO VERDE, 2013).

A demanda energética está crescendo, como resultado do rápido aumento da população, crescimento econômico e consumo individual de energia. Os gastos e orçamentos cada vez maiores com a importação de óleos de combustíveis fósseis está causando desequilíbrio econômico, aumento de preços e dificuldades para a população (ALTÕN; USEYIN SERDAR; UCESU, 2001). As emissões de gases da queima produzidos pelo uso de combustíveis fósseis estão contribuindo para as mudanças climáticas e provocando mudanças na atmosfera do nosso planeta (BARNWAL; SHARMA, 2005).

Neste contexto, a comunidade científica vem buscando soluções de desenvolvimento de fontes de energia renováveis. O biodiesel, nesse cenário, apresenta diversas vantagens, pois pode ser disponibilizado a qualquer hora e lugar, não necessita de um grande sistema de armazenamento e há uma variedade de fontes para a sua produção, oferecendo assim uma solução realista e sustentável para a crise energética (KHAN et al., 2022).

O biodiesel é geralmente produzido por transesterificação de óleos vegetais (biomassa) por meio de processos catalíticos alcalinos ou ácidos, que gera como produtos éster metílico de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol. A transformação da matéria-prima em éster acarreta uma severa mudança em suas características (AGARWAL; DAS, 2001; SUPANG et al., 2022).

A borra de café consiste no principal resíduo agroindustrial do processo de preparo da bebida café e também da indústria cafeeira. A quantidade de borra de café aumentou drasticamente em todo o mundo devido ao grande consumo dessa bebida.

Atualmente, a borra de café é incinerada, descartada em aterros sanitários, ou usada em compostagem. No entanto, o resíduo contém uma grande variedade de compostos que podem ser usados na produção de energia e em produtos de alto valor agregado (ARAUJO et al., 2022; BATTISTA et al., 2020; JENKINS et al., 2014). Um de seus principais compostos, são os lipídios, completando até cerca de 20% de sua massa. A borra de café apresenta composição rica em triglicerídeos à base de ácidos linoleico e palmítico, lipídios que possuem um alto potencial como matéria prima para a produção de biodiesel pelo método de transesterificação (SUPANG et al., 2022).

A produção de biodiesel por transesterificação pode ser realizada por vários métodos distintos: catálise homogênea, catálise heterogênea, hidrólise enzimática, processos com fluidos supercríticos, entre outros. Atualmente, as indústrias recorrem à transesterificação via catálise homogênea, método que demanda processos de purificação do produto, o que resulta em fatores que encarecem os custos de produção (COLOMBO, 2013).

No campo da catálise para obtenção de biodiesel com alto rendimento, óxidos têm sido amplamente utilizados, devido a sua promissora capacidade catalítica e reaproveitamento. O CaO é um dos óxidos que possuem alta eficiência catalítica. As cascas de ovos de galinha, que apresentam cerca de 94% em massa de CaCO_3 , podem ser transformadas em um eficiente catalisador de CaO por um processo de calcinação. Novamente, outro material que pode ser reaproveitado para compor a síntese de um produto de alto valor agregado (NADEEM et al., 2021).

A reciclagem de matérias-primas de baixo custo para produtos de alto valor agregado é, de fato, um pilar essencial na construção de uma bioeconomia circular sustentável para um crescimento econômico (MADADIAN et al., 2021).

Neste estudo, foi avaliada a obtenção de biodiesel a partir de materiais que seriam descartados em aterros sanitários ou incinerados, como a borra de café e as cascas de ovo, materiais estes que podem ter um destino nobre, ao invés de simplesmente serem descartados.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste na produção de biodiesel em escala de bancada, através do óleo extraído da borra de café, por transesterificação heterogênea utilizando CaO a partir de resíduos de cascas de ovos de galinha como catalisador.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o efeito da pré-extração por plasma-frio no rendimento de extração de óleo da borra de café, comparando-se os resultados obtidos com a metodologia da literatura.
- Reaproveitar resíduos domésticos, como borra de café e cascas de ovos de galinha, para emprego na a síntese de biodiesel.
- Determinar as condições operacionais que proporcionem as maiores taxas de conversão dos triglicerídeos contidos no óleo da borra de café em ésteres alquílicos com a avaliação de parâmetros de processo, tais como: temperatura de calcinação do catalisador e concentração do catalisador.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Borra de café

A borra de café é um resíduo agroindustrial, produzido durante o preparo da bebida de café, onde o pó de café é submetido a um processo de extração com água quente ou vapor. É um dos maiores resíduos da indústria cafeeira mundial, representando cerca de 40 a 45% da massa total do grão de café (ATABANI et al., 2019; MUSSATTO et al., 2011).

De acordo com GETACHEW; CHUN, 2017, a produção global de café como bebida gera uma média de 6 milhões de toneladas de borra de café por ano, contribuindo para a poluição ambiental mundial. O consumo *per capita* de café no Brasil é de 6,02 kg/ano de café cru, e de 4,82 kg/ano de café torrado e moído. De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria do Café (ABIC) em 2016 o Brasil foi o segundo maior consumidor de café do mundo, sendo um dos principais geradores de resíduos de borra de café.

Atualmente, a borra de café é incinerada, descartada em aterros sanitários, ou usada em compostagem. No entanto, o resíduo contém uma grande variedade de compostos que podem ser usados na produção de energia e em produtos de alto valor agregado (ARAUJO et al., 2022; BATTISTA et al., 2020; JENKINS et al., 2014).

A borra de café é um resíduo muito rico, contendo mais de 1000 compostos orgânicos, como fibras (lignina, hemicelulose, celulose, polioligo e monossacarídeos), lipídios (triacilglicerídeos, ácidos graxos livres e esteróis), compostos nitrogenados (proteínas, aminoácidos livres de peptídeos e melanoidinas). Alguns compostos bioativos, que proporcionam atividade antioxidante, também estão presentes, como alcaloides (cafeína e trigonelina), diterpenos (cafestol e kahweol), polifenóis (ácidos clorogênicos, taninos, tocoferóis e antocianinas) (ATABANI et al., 2019; MASSAYA et al., 2019).

Além disso, ainda existem mais de 700 compostos voláteis que permanecem na borra de café após o processo de extração com água quente para o preparo da bebida de café (ATABANI et al., 2019).

O óleo extraído da borra tem sido utilizado na produção de biodiesel, com eficiência de conversão de 98,5% por catálise enzimática. Esses resultados são muito

animadores na busca por novas tecnologias para obtenção de óleo de café com maior proporção de ácidos graxos saturados (KONDAMUDI; MOHAPATRA; MISRA, 2008).

3.2 Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras são substâncias hidrofóbicas (apresentam baixa solubilidade em água), podendo ser de origem animal, vegetal ou até mesmo microbiana. São formadas predominantemente por produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, sendo chamados de triglicerídeos (MORETTO; FETT, 1998).

Os ácidos graxos são compostos apenas por três elementos: carbono, oxigênio e hidrogênio. Três moléculas de ácidos graxos associadas a uma molécula de glicerol resultam em uma molécula de triglicerídeo, a base de todos os óleos e gorduras, além de eliminação de três moléculas de água (GIBSON; NEWSHAM, 2018).

A distinção entre “óleo” e “gordura” se dá pelo tipo de estrutura das cadeias de ácidos graxos que os constituem. Na cadeia carbônica dos ácidos graxos, pode haver nenhuma, uma ou mais insaturações, podendo ainda estes últimos ser subdivididos em ácidos graxos mono e poli-insaturados (STEPHENSON; LATHAM; OTTESEN, 2000; VACLAVIK; CHRISTIAN, 2014).

Triglicerídeos saturados, em termos gerais, são, em sua maioria de origem animal, encontrados, por exemplo, em carnes, leites, cremes, manteigas e em pequenas quantidades em ovos, embora as exceções do reino vegetal que são ricas em gorduras saturadas incluem óleos de palma, cacau e coco. Os teores de triglicerídeos saturados em certas substâncias são geralmente mais altos naquelas que são sólidas à temperatura ambiente (GIBSON; NEWSHAM, 2018).

Triglicerídeos insaturados são provenientes principalmente de plantas, e podem ser divididos em poli-insaturados e monoinsaturados. Em nível molecular, triglicerídeos insaturados contêm ligações duplas de carbono (GIBSON; NEWSHAM, 2018).

Óleos vegetais normalmente contêm mais triglicerídeos insaturados do que saturadas. Quimicamente, a orientação física particular (ramificações atômicas distintas) dos ácidos graxos que compõem as moléculas de triglicerídeos significa que

há menos atrito entre as moléculas, tornando-as líquidas à temperatura ambiente. Existem muitos óleos específicos, como canola, girassol e azeite, mas muitos óleos vegetais são muitas vezes uma mistura de diferentes tipos de óleo, por isso nem sempre é possível determinar a relação entre os diferentes tipos e os componentes da gordura (GIBSON; NEWSHAM, 2018).

3.3 Pré-extração e extração de óleo da borra de café

A borra possui uma fração mássica de lipídios que chegar a 20%, dependendo da espécie do café (AL-HAMAMRE et al., 2012; ANDRADE et al., 2012).

O processo de extração do óleo da borra de café tem sido realizado por diferentes técnicas: extração sólido-líquido com solventes orgânicos, extração com fluidos supercríticos e extração com líquidos pressurizados (QUINTIN et al., 2019).

A extração sólido-líquida por Soxhlet é a que apresenta o maior rendimento, chegando a valores próximos de 20% em massa de óleo extraído em relação à massa de borra seca, com alto teor de ácidos linoleico e palmítico. E ainda, a utilização de solventes orgânicos aplicando-se o extrator Soxhlet, permite a reutilização contínua do mesmo em várias extrações sucessivas (MAGALHÃES et al., 2016).

Ácidos graxos como: ácido quínico, ácido palmítico, ácido linoleico, ácido esteárico, ácido cafeoilquínico e ácido dicafeoilquínico foram identificados em endospermas de grãos de café (GARRETT; REZENDE; IFA, 2016).

Autores como LE et al. (2017), utilizaram a extração precedida por ultrassom e por micro-ondas com o objetivo de fragilizar a membrana celular da borra de café antes da extração de óleo, como forma de aumentar o rendimento de óleo extraído.

Uma tecnologia conhecida plasma-frio pode ser aplicada em superfícies sólidas para produzir corrosão e aumentar a porosidade e molhabilidade dessas superfícies em água (FELIX et al., 2017). Sendo assim, a aplicação de plasma-frio a uma suspensão de borra de café em meio aquoso como procedimento de pré-extração, antes da extração por Soxhlet, poderia aumentar a eficiência da extração, a qualidade e também a quantidade de compostos ativos obtidos a partir da borra de café de acordo com LEAL VIEIRA CUBAS et al., 2020.

Durante a descarga de plasma, ocorre a interação química direta entre a membrana celular do endosperma da borra de café com as espécies reativas de oxigênio (EROs) e espécies reativas de nitrogênio (ERNs), juntamente com partículas carregadas e radiação ultravioleta, que podem danificar os componentes celulares (MISRA et al., 2019; PHAN et al., 2019).

3.4 Plasma

Plasma-frio consiste em uma tecnologia emergente, que pode ser aplicada de forma eficiente a uma grande variedade de processos ambientais e industriais. Por ser considerada uma tecnologia verde, ou seja, menos prejudicial a ecossistemas, é uma forma alternativa de substituir tecnologias convencionais (LOCKE et al., 2006).

Segundo SHINTANI et al. (2010), o plasma é definido como um gás ionizado, com igual número de partículas carregadas positiva e negativamente. O termo plasma na físico-química, utilizado pela primeira vez por Langmuir em 1927 como sendo o quarto estado da matéria, é referente a um gás ionizado devido ao grande aumento de energia interna (GUGLIOTTI, 2001). À medida que é fornecida energia a uma quantidade de gás, a agitação térmica supera a energia de ligação dos elétrons externos, promovendo a ionização do gás com liberação de elétrons, e então forma-se o plasma (FRIDMAN, 2008).

Os plasmas podem ser classificados de acordo com as condições de trabalho: quando os níveis de energia dos elétrons e das espécies reativas são próximos, o plasma resultante é chamado de “plasma térmico”, altamente ionizado e geralmente realizado à alta pressão ($P \geq 1$ atm). Em sistemas de baixa pressão, a energia média dos elétrons é muito maior do que das espécies reativas e o plasma resultante é chamado “plasma frio” ou “não-térmico” (MOREAU et al., 2005).

O plasma frio pode ser produzido em laboratório, utilizando-se dois eletrodos metálicos inseridos dentro de um frasco (podendo ser de vidro, metálico ou mesmo de quartzo) chamado de reator de plasma, sendo que os dois eletrodos são conectados a uma fonte de alta tensão. Quando esta fonte de alta tensão é ligada, um campo elétrico intenso é criado, fazendo com que a barreira dielétrica dos eletrodos seja rompida, fazendo com que o gás presente no reator de plasma seja ionizado. A

energia cinética dos elétrons aumenta neste processo, promovendo a colisão com as partículas pesadas constituintes do gás, aumentando a temperatura das mesmas e causando uma série de reações que levam à formação de várias espécies, como radicais, átomos livres, íons positivos e negativos e espécies eletronicamente e vibracionalmente excitadas. Estas reações incluem a clivagem de ligações químicas dos gases, formando radicais, e ionização de moléculas de gás, formando cátions e elétrons secundários, que passam a ser acelerados pelo campo elétrico (FRIDMAN, 2008).

O gás utilizado para formação de plasma neste trabalho foi o ar atmosférico, as equações 3.1 e 3.2 mostram a reação de ionização por impacto de elétrons, com as moléculas de O₂ e N₂ do ar atmosférico. Estas reações contribuem como a principal fonte de formação de mais elétrons, em efeito cascata.



A ativação da água por plasma de ar atmosférico promove a ionização e a dissociação de moléculas de N₂ e O₂ do ar. Durante a descarga, precursores atômicos e moleculares são formados na fase líquida do sistema. Esses precursores envolvidos são as espécies reativas nitrogenadas (NO, NO₂, NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅) e também espécies reativas oxigenadas (O₃, O₂, O, OH, HO₂, H₂O₂), as soluções de água ativada por plasma também compreendem HNO₂ e HNO₃ solubilizados (HOEBEN et al., 2019; KHALAF; OHSE, 2019).

3.5 Catalisadores

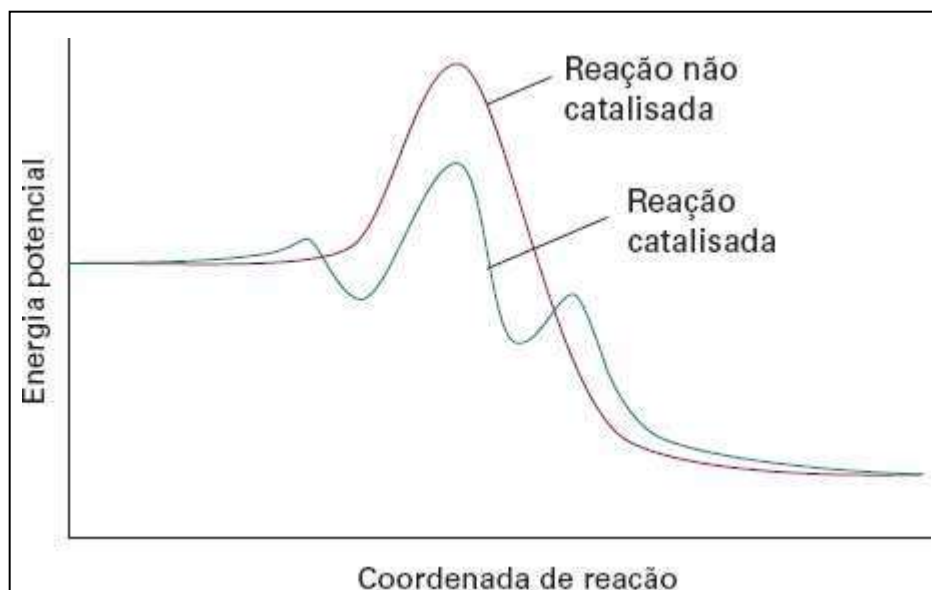
Catalisadores são espécies químicas, cuja única função é aumentar a velocidade de uma reação, aumentando a velocidade de uma reação química. Por atuarem no campo da cinética, parâmetros termodinâmicos de uma reação química como a energia livre de Gibbs (ΔG), variação da entalpia (ΔH), variação da entropia

(ΔS) e a constante de equilíbrio (K_c), não são alterados na presença de um catalisador (ATKINS; DE PAULA, 2018).

Outra propriedade dos catalisadores, é que eles não sofrem nenhuma transformação química líquida na reação química, promovendo a reação, mas sendo recuperados na mesma forma inicial. Em termos macroscópicos, pode-se dizer que o catalisador não reage, porém microscopicamente eles interagem com os reagentes e são restaurados ao final do processo (ATKINS; DE PAULA, 2018).

O fato dos catalisadores aumentarem a velocidade da reação está relacionado com a capacidade de redução da energia de ativação da etapa lenta (etapa determinante da reação), permitindo que mais moléculas superem a barreira de energia e conseqüentemente fazendo com que a reação ocorra mais rapidamente (figura 3.1) (ATKINS; DE PAULA, 2018).

Figura 3.1 – Perfil de reação para reações catalisadas e não catalisadas



Fonte: (ATKINS; DE PAULA, 2018)

As reações catalisadas são divididas em dois grupos: reações catalíticas heterogêneas e reações catalíticas homogêneas. A diferença entre elas é que, na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes (estados físicos diferentes). Se reagentes e catalisador estiverem na mesma fase, então trata-se de uma catálise homogênea (ATKINS; DE PAULA, 2018).

3.5.1 Catálise Heterogênea

No estudo da catálise heterogênea, o principal modelo é o catalisador metálico, mas muitos óxidos podem ser utilizados também. A catálise heterogênea é um fenômeno de superfície, ou seja, a reação ocorre na superfície do catalisador, através de uma adsorção química prévia (ATKINS; DE PAULA, 2018).

Neste processo, o catalisador pode funcionar como ácido de Lewis, uma espécie receptora de elétrons, e as moléculas dos reagentes se ligam ao sítio ativo do catalisador como uma base de Lewis, doando pares de elétrons (ATKINS; DE PAULA, 2018).

Para uma reação de transesterificação eficiente, os óxidos metálicos são catalisadores notáveis e promissores. De acordo com RAHMAN et al. (2019), nos últimos anos os catalisadores de óxidos metálicos têm sido amplamente empregados na conversão de triglicerídeos em biodiesel, possivelmente devido à sua disponibilidade e alta estabilidade térmica. São ambientalmente corretos, podendo ser reutilizados em vários ciclos reacionais. Os catalisadores de óxido metálico podem ser compostos de metais alcalinos ou demais metais da tabela periódica (OREGE et al., 2022).

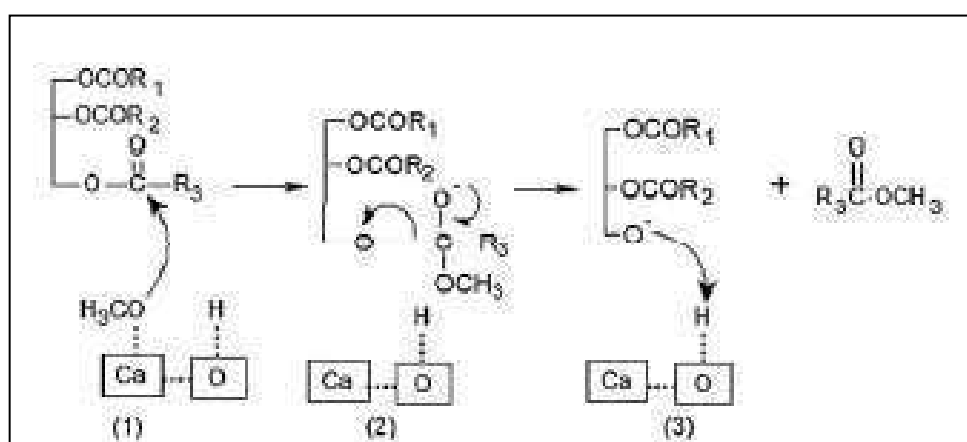
Os óxidos de metais alcalinos, são óxidos formados a partir da reação de metais altamente eletropositivos (como exemplo, Na, Ca, Li, Mg etc.) com o oxigênio.

RAHMAN et al. (2019) sintetizaram CaO a partir de cascas de ovos residuais por meio de calcinação em alta temperatura (900 °C). Quando incorporado a dois metais de transição como suporte, levou a um rendimento máximo de >88% em cinco ciclos sucessivos de reutilização.

Neste trabalho, utilizou-se o CaO obtido a partir de cascas de ovos residuais de galinha, a fim de explorar a eficiência deste tipo de catalisador. De acordo com o que é descrito na figura 3.2, o íon metóxido, radical este fundamental para que a reação de transesterificação aconteça, que está adsorvido na superfície do catalisador, ataca o carbono da molécula de triglicerídeo. Sendo assim, como resultado tem-se a formação de um tetraédrico intermediário. Logo após, esse intermediário é rearranjado para formar um anión diglicerídeo e um mol de éster alquílico etapa 3). Essa carga iônica é estabilizada a partir da superfície do catalisador.

Esse processo se dá até que todos os três centros carboxílicos sejam atacados pelos íons metóxido para formar três mols de ésteres alquílicos (biodiesel) (COLOMBO, 2013).

Figura 3.2 – Mecanismo da catálise heterogênea com CaO na transesterificação

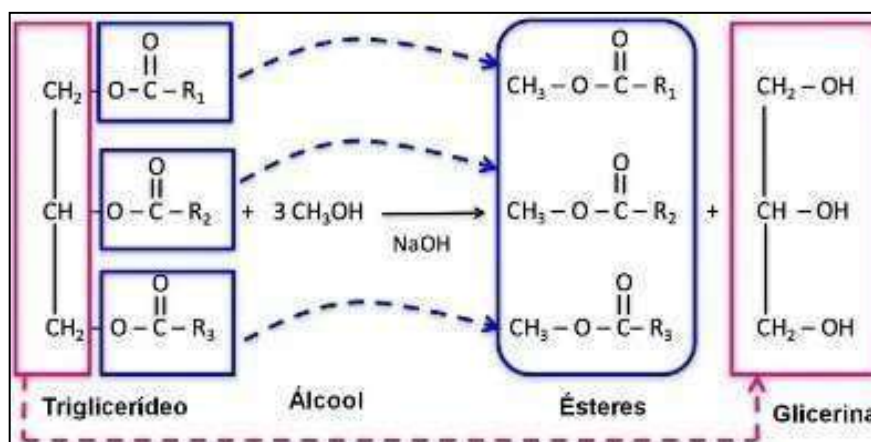


Fonte: (COLOMBO, 2013).

3.6 Transesterificação

A transesterificação é a reação química que ocorre entre um éster e um álcool, dando origem a um novo éster e álcool. O principal uso da transesterificação é para a produção de biodiesel, um éster de ácidos graxos. A transesterificação ocorre através da mistura de óleo vegetal ou gordura animal com um álcool simples (metanol ou etanol) na presença de catalisadores (MAGALHÃES, 2022). A figura 3.3 ilustra a reação entre os triglicerídeos e o metanol.

Figura 3.3 – Reação química de transesterificação catalisada por NaOH



Fonte: (MAGALHÃES, 2022)

Os triglicerídeos são convertidos em monoésteres de ácidos graxos, ou seja, biodiesel. Além disso, a glicerina é o principal subproduto da reação. Para a produção de biodiesel, tanto o metanol quanto o etanol podem ser utilizados, mas o metanol confere uma melhor eficiência ao processo por promover uma melhor separação de fases durante a etapa da decantação em que, na fase superior da mistura encontra-se o biodiesel e na fase inferior a glicerina (MAGALHÃES, 2022).

3.7 Biodiesel

De acordo com RANUCCI et al. (2018), as principais fontes de energia fornecidas mundialmente são o gás natural, carvão e produtos petroquímicos, sendo que muitos países desenvolvem combustíveis derivados de petróleo devido aos preços voláteis do petróleo e ao declínio de suas reservas naturais.

A necessidade de fontes de energia renovável continua a incentivar a pesquisa e o desenvolvimento de combustíveis alternativos, devido à alta demanda energética e a necessidade de redução da dependência de combustíveis fósseis (ALTARAZI et al., 2022; RANUCCI et al., 2018).

Uma solução proposta foi o desenvolvimento do biodiesel, por meio da reação de transesterificação entre triglicerídeos e metanol convertendo-os em ésteres monoalquílicos. O éster monoalquílico (biodiesel), possui propriedades semelhantes

ao diesel de petróleo, porém difere na combustão, sendo uma fonte de energia limpa e renovável (CHRISTENSEN; MCCORMICK, 2014; SILITONGA et al., 2016).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A borra de café, proveniente de grãos de café *Bourbon* Amarelo, foram doadas pela cafeteria Cheirin Bão, localizada no município de Pato Branco – PR. Após a obtenção, a borra foi armazenada em um refrigerador para realização dos processos posteriores.

As cascas de ovos, foram coletadas em lixeiras de descarte de resíduos domésticos na própria residência do autor. Após a obtenção, as cascas de ovos foram armazenadas em um refrigerador para realização dos processos posteriores.

Todos os reagentes químicos, materiais e equipamentos para análises químicas de caracterização utilizados neste trabalho foram disponibilizados pelo laboratório químico de apoio da UTFPR campus Pato Branco.

4.1 Preparo da borra de café

A borra de café foi seca em estufa microprocessada com circulação e renovação forçada de ar (Sterilifer, 40 L, SX CR/40) a 105 °C por 24 h. A secagem da borra do café teve como objetivo diminuir a atividade de água no material, a fim de impedir a sua deterioração e o crescimento de microrganismos (ROCHA et al., 2014).

Após esta etapa, a borra seca foi armazenada em um recipiente de plástico para realização de processos posteriores.

4.2 Pré-extração por plasma

Posteriormente, a borra de café foi submetida à descarga de um reator de plasma-frio empregando ar atmosférico como gás de plasma, a fim de avaliar o efeito da pré-extração no rendimento da massa de óleo obtida na etapa de extração. De acordo com LEAL VIEIRA CUBAS et al. (2020), a aplicação de plasma-frio, como procedimento de pré-extração antes da extração do óleo por Soxhlet, pode melhorar

a eficiência da extração, como efeito do rompimento da parede celular do endosperma das células da borra de café, onde estão localizadas as gotículas de óleo.

4.2.1 Sistema de plasma-frio

O sistema de plasma frio utilizado (figura 4.1) neste procedimento, foi composto por 3 partes interconectadas: banho termostático de circulação, fonte de alta tensão e reator de plasma.

A fonte de alta tensão (TECNOLISA, 15 kV, 30 mA, 60 Hz e Neon Ena, 8 kV, 30 mA, 60 Hz) foi conectada ao reator por meio de fios de cobre ligados a dois eletrodos de tungstênio torinado (98% W e 2% Th) (Energyarc, \varnothing = 2.4 mm), o eletrodo de contato, em contato na fase aquosa do sistema, e o eletrodo de descarga, fixado na fase gasosa do sistema, onde ocorreu a descarga de plasma.

Figura 4.1 – Sistema de plasma-frio



Fonte: Autoria própria.

O reator (figura 4.2), com capacidade de 200 mL, foi preenchido com uma suspensão constituída de 50 mL de água destilada e 10 g da borra de café seca, sendo o restante do volume ocupado por ar atmosférico do próprio ambiente. O material do reator era constituído de um cilindro de vidro de boro-silicato encamisadolateralmente e vedado na extremidade por um disco de politetrafluoroetileno, com orifícios para suspenderem os dois eletrodos, e os outros para permitirem a passagemde gases e para realização de medições de temperatura da suspensão dentro do

reator. O plasma foi produzido através de ar ambiente e pressão atmosférica, entre o eletrodo de descarga e a suspensão da borra de café com a água destilada.

Figura 4.2 – Descarga de plasma-frio sob a suspensão de borra de café



Fonte: Autoria própria.

O controle de temperatura se deu por um banho termostático (Microquímica, MQBMP-01), conectado ao reator por mangueiras de silicone. A água gelada do banho termostático circulou nas paredes do reator durante o período de ativação por plasma.

O reator de plasma foi posicionado sobre um agitador magnético (Bunker, BK21030300), para que a suspensão de borra de café e água ficasse sob agitação constante durante a descarga de plasma.

Todo o sistema, foi vedado por papel alumínio, de forma a criar uma barreira de isolamento do sistema de plasma a fim de evitar interferências de campos elétricos e magnéticos no local do experimento (Gaiola de Faraday).

4.2.2 Pré-extração do óleo de borra de café

No desenvolvimento deste experimento, foram analisados fatores que pudessem influenciar significativamente na quantidade de óleo obtido durante a etapa

de extração. Os fatores que foram estudados durante a pré-extração por plasma neste trabalho foram: o tempo de descarga de plasma e a temperatura do banho termostático. Os experimentos foram conduzidos por meio de um planejamento experimental com o objetivo de se determinar os parâmetros e condições que permitissem maximizar a obtenção de óleo na etapa de extração.

Empregou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR), que avaliou 2 variáveis em 2 níveis com 3 experimentos no ponto central. O valor da rotabilidade foi de 1,41. Na tabela 4.1, estão relacionados as variáveis independentes (tempo de descarga de plasma e temperatura de processo) e a variável dependente (rendimento de óleo na extração) avaliadas nesse trabalho.

Tabela 4.1 – DCCR empregado nos experimentos de pré-extração de óleo de borra de café por plasma frio.

Nível	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo de descarga de plasma (min)	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅
Temperatura do processo (°C)	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅
Rendimento de óleo na extração (%m/m)	RO ₁	RO ₂	RO ₃	RO ₄	RO ₅

Fonte: Autoria própria.

O tempo de descarga de plasma situou-se na faixa de 5 a 20 min, e o ponto central correspondente a 12,5 min. A temperatura do processo variou de 5 a 60°C, sendo 32,5°C o ponto central. Com estes dados foi possível descrever o planejamento conforme a tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Valores empregados no DCCR dos experimentos de pré-extração de óleo de borra de café por plasma-frio

Nível	-1,41	-1	0	+1	+1,41
Tempo de descarga de plasma (min)	5	8,03	12,5	17,82	20
Temperatura do processo (°C)	5	12,99	32,5	52,01	60
Rendimento de óleo na extração (%m/m)	RO ₁	RO ₂	RO ₃	RO ₄	RO ₅

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros operacionais fixos neste procedimento foram: a tensão da fonte de alimentação de 15 kV e a velocidade de rotação do agitador magnético de 900 rpm.

Nos experimentos, 10 g de borra de café seca e 50 mL de água destilada foram transferidos para o reator, obtendo-se, dessa forma, uma suspensão aquosa. A ativação das suspensões de borra de café por plasma se deu de acordo com os ensaios definidos pelo planejamento experimental apresentado na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Delineamento de ensaios do planejamento experimental da pré-extração por plasma

Ensaio	Variável codificada 1 (tempo)	Variável codificada 2 (temperatura)	Tempo de descarga de plasma (min)	Temperatura do processo (°C)
1	-1	-1	8,03	12,99
2	+1	-1	17,82	12,99
3	-1	+1	8,03	52,01
4	+1	+1	17,82	52,01
5	-1,41	0	5	32,5
6	+1,41	0	20	32,5
7	0	-1,41	12,5	5
8	0	+1,41	12,5	60
9	0	0	12,5	32,5
10	0	0	12,5	32,5
11	0	0	12,5	32,5

Fonte: Autoria própria.

Após a ativação por plasma, as amostras foram transferidas para béqueres para que ocorra a decantação da borra na suspensão. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 24 h (figura 4.3).

Esses experimentos serviram para avaliar a metodologia e as conclusões propostas por LEAL VIEIRA CUBAS et al. (2020), no entanto as condições dos trabalhos não foram as mesmas.

Figura 4.3 – Secagem em estufa das suspensões de borra de café após a pré-extração por plasma



Fonte: Autoria própria.

4.3 Extração de óleo da borra do café

Após a secagem, todas as amostras de borra de café que foram pré-extraídas por plasma foram homogeneizadas devidamente e transferidas para um único recipiente, para o aguardo da próxima etapa do processo, a extração de óleo.

15 g de borra de café pré-extraída foram transferidas para um cartucho de celulose, previamente seco em estufa, e em seguida posicionado dentro de um sistema de extração soxhlet previamente montado (figura 4.4). Para a extração, 200 mL de *n*-hexano foram utilizados dentro de um balão de fundo chato de 250 mL sob uma manta de aquecimento. Todo procedimento foi realizado dentro de capela de exaustão de gases. Um sistema de refluxo de água foi montado utilizando uma bomba de circulação d'água (HBO-300) imersa em um banho de água gelada contida numa caixa de isopor.

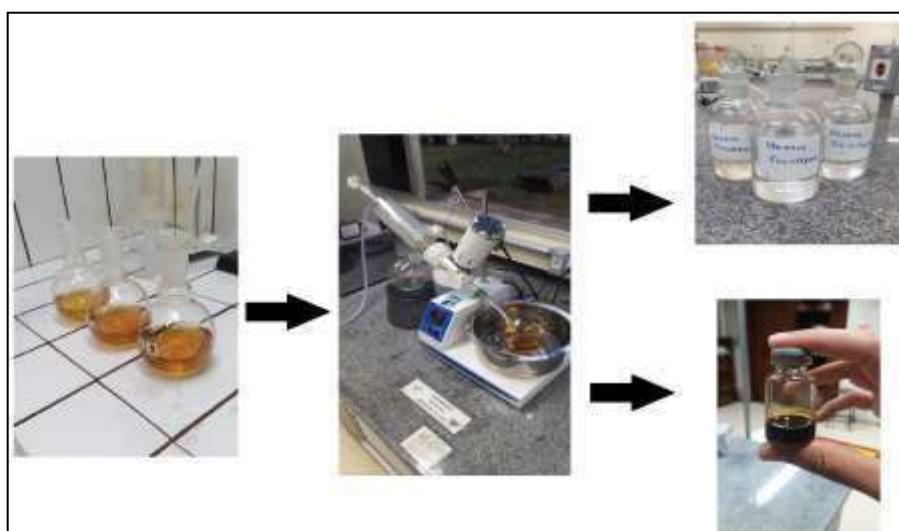
Figura 4.4 – Sistema de extração Soxhlet juntamente com o sistema de refluxo de água



Fonte: Autoria própria.

Após a finalização da extração do óleo, a mistura de *n*-hexano com o óleo extraído da borra de café foi transferida para um balão de fundo redondo de 1000 mL, previamente seco a 100 °C por 1 h em estufa, que foi acoplado a um evaporador rotativo (TE-211) para destilação do solvente sob vácuo moderado (figura 4.5). O solvente foi recuperado, para ser utilizado nas próximas bateladas de extração.

Figura 4.5 – Processo de rota evaporação para obtenção do óleo e recuperação do *n*-hexano



Fonte: Autoria própria.

4.4 Caracterização do óleo extraído

O óleo extraído da borra de café foi caracterizado pelo teor de acidez (acidez em solução molar, ácidos graxos livres e índice de acidez), do índice de saponificação, e por meio da análise de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR).

As análises foram realizadas tanto para o óleo da borra de café, quanto para o óleo de soja refinado comercial, a fim de se obter uma análise comparativa das características de ambos os óleos.

4.4.1 Determinação do teor de acidez

O objetivo deste procedimento é determinar a porcentagem de ácidos graxos livres presentes em óleos, sendo calculado a partir do número de miligramas de NaOH necessário para neutralizar os ácidos graxos livres de um grama da amostra de óleo. O procedimento adotado é baseado no método padrão ABNT NBR 14448.

O teor de acidez foi determinado pelo método indireto da titulação de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em 2,0 g de óleo misturado com solução de éter etílico-etanol (2:1), com fenolftaleína como indicador (figura 4.6).

Figura 4.6 – Análise do índice de acidez em óleos vegetais



Fonte: Autoria própria.

4.4.2 Determinação do índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado pelo método ISO 3657, que consiste na reação de saponificação da amostra de óleo com uma solução alcoólica de KOH (4%), em um erlenmeyer acoplado a um condensador de refluxo (figura 4.7). Após a saponificação, o procedimento foi seguido de titulação com solução padrão de HCl. Fenolftaleína foi utilizada como indicador (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2020).

Neste procedimento, 2 g de óleo foram adicionados a um frasco erlenmeyer de boca esmerilhada, em conjunto com uma solução alcoólica de KOH 4%. Um condensador de refluxo foi adaptado ao sistema, para garantir que o álcool fosse mantido no meio reacional por condensação. A reação de saponificação se estendeu por 30 minutos.

Após este período, a mistura do erlenmeyer foi titulada com uma solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ previamente padronizada. A titulação com branco também foi realizada, dada pela titulação de HCl com a mistura alcoólica de KOH 4% sem a amostra de óleo.

Figura 4.7 – Análise do índice de saponificação de óleos vegetais



Fonte: Autoria própria.

4.4.3 Caracterização de óleos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O óleo extraído da borra de café e o óleo de soja refinado comercial foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro de Infravermelho na região do Médio com Transformada de Fourier (FT-MIR) (*Frontier*, Perkin Elmer) (figura 4.8), em uma varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , em transmitância. Esta técnica qualitativa permite identificar quais são os grupos orgânicos presentes nos óleos.

Figura 4.8 – Espectrômetro de Infravermelho na região do Médio com Transformada de Fourier (FT-MIR)



Fonte: Central de Análises da UTFPR - PB.

4.5 Preparo do catalisador

O preparo do catalisador CaO segue a metodologia adaptada de NADEEM et al. (2021). Após a obtenção, as cascas de ovos foram lavadas com excesso de água, com objetivo de erradicar a maior parte das impurezas em sua superfície. Em seguida, foram secas em estufa microprocessada a 105 °C durante 1 h para evaporação da água da lavagem. Depois de secas, as cascas de ovos foram moídas em um moinho de esferas até a obtenção de um pó fino e homogêneo. Por fim, esse pó foi transferido para cadinhos e calcinado em forno mufla por 2 h, a fim de se transformar o conteúdo de CaCO_3 das cascas de ovo em CaO. A figura 4.9 ilustra esse processo. A calcinação do material foi realizada nas temperaturas de 800 e 1000

°C, a fim de se investigar o efeito dessa variável no rendimento de biodiesel obtido por meio da reação de transesterificação.

Figura 4.9 – Etapas da obtenção do catalisador CaO



Fonte: Autoria própria.

4.5.1 Caracterização das cascas de ovo e do CaO

A fim de se obter mais informações sobre a estrutura química e cristalina das cascas de ovo e do catalisador CaO, os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em espectrômetro de Infravermelho na região do Médio com Transformada de Fourier (FT-MIR) (*Frontier*, Perkin Elmer), difratometria de raios X (DRX) em difratômetro de raios X (*Miniflex 600*, Rigaku) (figura 4.10). As análises de FTIR e de DRX foram realizadas no Laboratório de Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco.

Figura 4.10 – Difratorômetro de raios-X



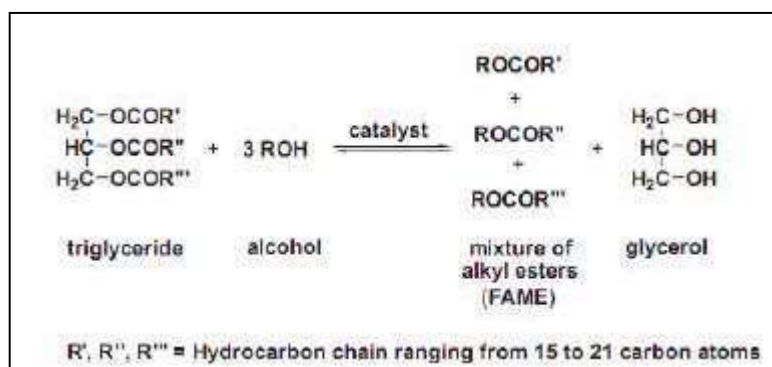
Fonte: Central de Análises da UTFPR - PB.

4.6 Síntese do biodiesel

4.6.1 Balanço estequiométrico

Antes da síntese do biodiesel, deve-se determinar por balanço estequiométrico as massas dos reagentes e do catalisador necessárias para a reação química. De acordo com a figura 4.11, 1 mol de triglicerídeo reage com 3 mols de álcool, para formar 3 mols de ésteres alquílicos (biodiesel) e 1 mol de glicerol.

Figura 4.11 – Equação química da transesterificação



Fonte: (COLOMBO, 2013).

Óleo de soja comercial refinado foi utilizado para testar a metodologia de síntese do biodiesel, a fim de se determinar os parâmetros reacionais antes de se partir para a reação com o óleo da borra de café. As condições operacionais utilizadas

para os testes no óleo de soja seguiram metodologia adaptada de LIU et al. (2008): proporção molar de metanol em relação ao óleo de 12:1; temperatura de reação de 65 °C; tempo de reação de 3 h; massa de catalisador CaO utilizada foi variada em 2 e 5%, a fim de se estudar o efeito do mesmo no rendimento de biodiesel obtido. A utilização de metanol em excesso tem como objetivo deslocar o equilíbrio químico no sentido de formação de produtos, garantindo assim o aumento do rendimento da reação (Princípio de Le Chatellier).

Sendo assim, as massas dos reagentes e dos produtos esperados foram definidas em relação a 50 g de óleo de soja comercial.

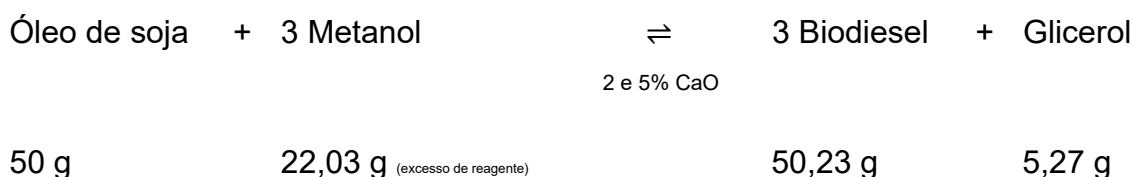
Massas molares:

Triglicerídeo (óleo de soja): 873,72 g/mol

Metanol: 32 g/mol

Éster alquílico (biodiesel do óleo de soja): 877,72 g/mol

Glicerol: 92,08 g/mol



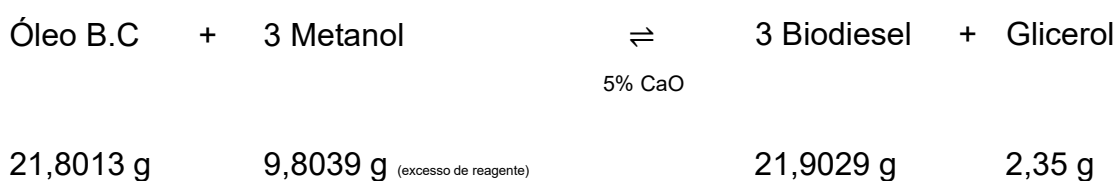
Seguindo essa mesma metodologia para o óleo da borra de café, a massa dos reagentes e dos produtos esperados também foram determinadas em relação a 21,8013 g de óleo de borra de café obtido nas etapas de extração.

Triglicerídeo (óleo da borra de café): 855,74 g/mol

Metanol: 32 g/mol

Éster alquílico (biodiesel do óleo da borra de café): 859,74 g/mol

Glicerol: 92,08 g/mol



4.6.2 Reação de transesterificação

O catalisador CaO foi misturado com metanol durante 45 min, a 65 °C, para garantir que ocorresse a adsorção do álcool na superfície do catalisador. O procedimento foi realizado em um balão de duas bocas acoplado a um condensador de refluxo sob agitação constante, mergulhado em um banho de glicerina a fim de se manter a temperatura constante em todo o frasco reacional (figura 4.12). Em seguida, o óleo foi adicionado ao meio reacional, onde a reação de transesterificação se estenderá por 3 h a 65 °C. Um termômetro foi utilizado para controlar a temperatura do sistema.

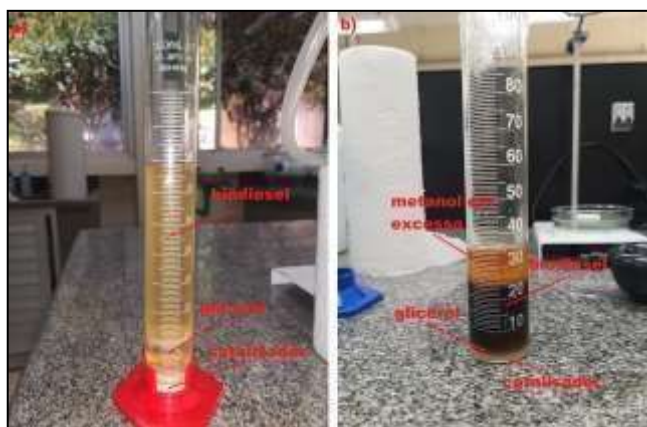
Figura 4.12 – Aparato para a reação de transesterificação



Fonte: Autoria própria.

Após a conclusão das 3 h, todo o conteúdo do frasco reacional foi transferido para uma proveta de 100 mL (figura 4.13), sendo mantido em repouso durante 24 h, para que ocorresse a separação completa das fases de biodiesel e glicerina.

Figura 4.13 – Produto da reação obtido após a transesterificação dos óleos vegetais



Fonte: Autoria própria.

a) Biodiesel do óleo de soja. b) Biodiesel do óleo da borra de café

O produto da reação inicialmente apresentou uma única fase, que ao longo do tempo, separou em três camadas: a fase superior que pode conter o excesso de metanol juntamente com o biodiesel, a fase do meio contendo glicerol e excesso de metanol, e a fase mais pesada contendo o catalisador CaO. A utilização da proveta foi necessária para facilitar a remoção do catalisador, localizado na porção inferior pesada do sistema, visto que a sua remoção foi dificultada em um funil de decantação.

O catalisador foi recuperado, retirando-se as fases superiores de biodiesel e glicerol com auxílio de uma pipeta, restando apenas o catalisador no fundo da proveta. A massa residual de catalisador foi seca em estufa a 150 °C, para evaporação do líquido nele contido.

Como o biodiesel produzido incorpora resquícios de catalisador, metanol, glicerol e umidade, o mesmo foi submetido a algumas etapas de purificação antes de sua quantificação. Uma das etapas foi a mistura do biodiesel com uma pequena quantidade de sulfato de sódio (Na_2SO_4), para eliminar os resquícios de umidade e de glicerol que estão incorporados. Essa mistura, passou por uma centrifuga a 3000 rpm durante 5 min, para a purificação do biodiesel. Por fim, o biodiesel foi filtrado por um sistema a vácuo (figura 4.14), para garantir que todo material de Na_2SO_4 tenha sido separado.

Figura 4.14 – Purificação do biodiesel

Fonte: Autoria própria.

Após a sua purificação, tanto o biodiesel do óleo de soja quanto o do óleo da borra de café foram (figura 4.15) armazenados fora do alcance da luz solar.

Figura 4.15 – Biodiesel após a purificação

Fonte: Autoria própria.

a) Biodiesel de óleo da borra de café. b) Biodiesel de óleo de soja

4.6.3 Caracterização do biodiesel

Os biodieseis de óleo de soja e de óleo da borra de café foram caracterizados pela técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

e pelo seu ponto de fulgor, a temperatura mínima em que o combustível entra em combustão (figura 4.16).

O procedimento para determinação do ponto de fulgor foi realizado adicionando-se 20 mL do biodiesel em cápsula de porcelana, em seguida este conjunto foi aquecido por chapa de aquecimento. À medida que a temperatura do biodiesel aumentou foram realizados testes utilizando um fósforo em chama a fim de se determinar qual temperatura o biodiesel entra em combustão. Um termômetro foi utilizado para determinação desta temperatura.

Figura 4.16 – Análise do ponto de fulgor do biodiesel



Fonte: Autoria própria.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Óleo da borra de café

5.1.1 Planejamento experimental da pré-extração por plasma

A fim de se testar a metodologia proposta por LEAL VIEIRA CUBAS et al. (2020), realizou-se um planejamento experimental fatorial do tipo DCCR a 2 níveis e 2 fatores, com 3 pontos centrais, tendo 1,41 como valor de rotabilidade. Na sequência, a borra de café cujos triglicerídeos foram pré-extraídos por plasma foi submetida ao processo de extração de triglicerídeos pelo sistema Soxhlet, utilizando *n*-hexano como solvente. A massa de óleo obtida foi então determinada e pôde-se calcular o rendimento de extração (equação 5.1).

$$\text{Rendimento} = \frac{m_{\text{borra de café}}}{m_{\text{óleo}}} \times 100 \quad (5.1)$$

Os resultados do planejamento experimental estão descritos na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resultados do planejamento experimental de pré-extração por plasma

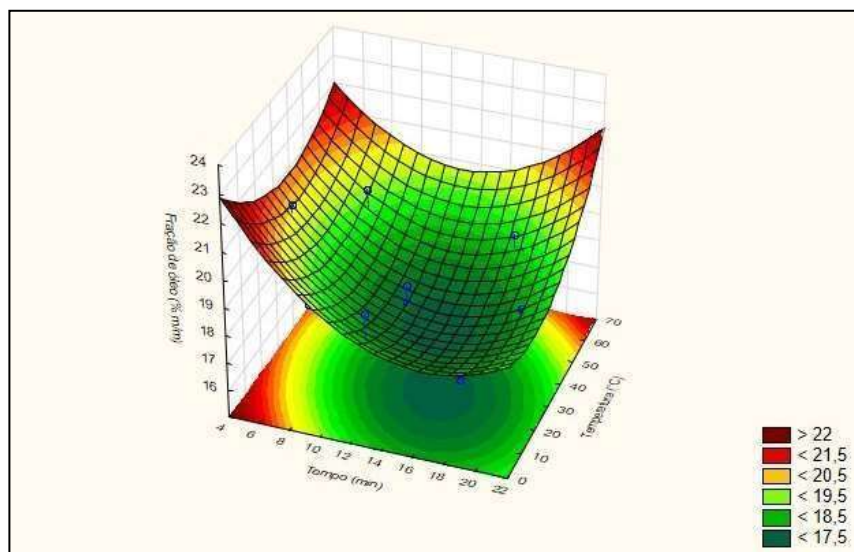
Ensaio	Tempo de descarga de plasma (min)	Temperatura do processo (°C)	Rendimento de óleo na extração (%m/m)
1	8,03	12,99	18,56
2	17,82	12,99	16,99
3	8,03	52,01	19,74
4	17,82	52,01	19,15
5	5	32,5	20,34
6	20	32,5	18,20
7	12,5	5	19,39
8	12,5	60	17,89
9	12,5	32,5	16,82
10	12,5	32,5	18,22
11	12,5	32,5	17,61

Fonte: Autoria própria.

Utilizando os valores da tabela 5.1, pôde-se elaborar superfícies de resposta (figuras 5.1 e 5.2) que correlacionam as variáveis independentes com o rendimento

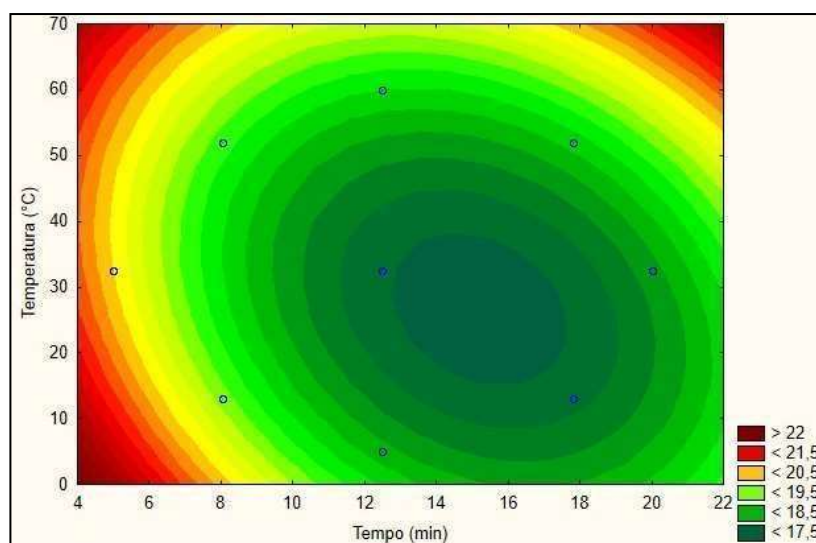
de óleo extraído, com o objetivo de definir as condições de operação que garantem maiores rendimentos de óleo extraído.

Figura 5.1 – Superfície de resposta que correlaciona o tempo de descarga de plasma (min) e a temperatura do processo (°C) com o rendimento de óleo na extração (%m/m)



Fonte: Autoria própria.

Figura 5.2 – Superfície de resposta que correlaciona o tempo de descarga de plasma (min) e a temperatura do processo (°C) com o rendimento de óleo na extração (%m/m)



Fonte: Autoria própria.

É possível observar, de acordo com as superfícies de resposta, que o rendimento de óleo máximo não possui uma única região de máximo, ou seja, o rendimento em que a extração é maior ou igual a 20%.

Considerando-se que o rendimento máximo de óleo extraído se daria pela condição de pré extração “otimizada” de: temperatura de processo 0 °C e tempo de descarga de plasma de 4 min, foi realizado um teste comparativo entre o rendimento de óleo na condição otimizada e o rendimento de óleo da borra de café controle, que não passou por nenhum processo de pré-extração (tabela 5.2).

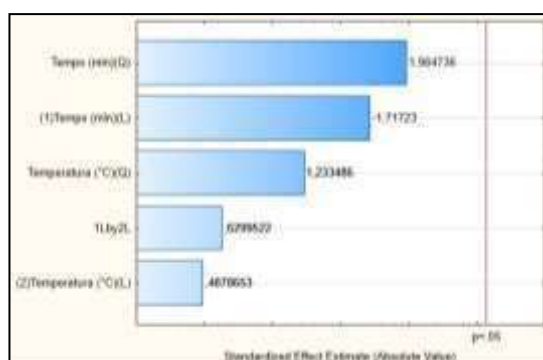
Tabela 5.2 – Comparação entre o rendimento de óleo da borra de café da condição otimizada e a borra de café controle

Parâmetro	Condição otimizada (0°C e 4 min)	Borra de café controle (sem pré-extração)
Rendimento de extração médio (%m/m)	16,36	18,95
Desvio padrão	0,37	0,05

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a tabela 5.2 os resultados de rendimento de extração da condição otimizada que deveriam ser de pelo menos 20%, mostraram-se inferiores em relação a todos os resultados da tabela 5.1. O rendimento de extração de óleo da borra de café controle se mostrou muito próxima do valor máximo de 20%, mostrando que, em nenhuma condição, as variáveis apresentaram alguma significância estatística considerável, dado pela figura 5.3.

Figura 5.3 – Diagrama de Pareto correlacionando o rendimento percentual de óleo e as variáveis do processo de pré-extração



Fonte: Autoria própria.

De acordo com LEAL VIEIRA CUBAS et al. (2020), a pré-extração por plasma deveria aumentar o rendimento da extração de óleo, o que não foi possível verificar

experimentalmente neste trabalho. Sendo assim, não é viável utilizar procedimentos de pré-extração para aumentar o rendimento de óleo extraído da borra de café, visto que o rendimento de óleo da borra controle é consideravelmente próximo ao máximo possível de 20%.

5.1.2 Determinação do teor de acidez

Seguindo o método padrão ABNT NBR 14448, os teores de acidez do óleo de soja e da borra de café foram determinados por titulação com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹ previamente padronizada de 2,0 g de óleo dissolvido em solução de éter etílico-etanol (2:1), com fenolftaleína como indicador.

Com o resultado das titulações, pôde-se determinar a acidez do óleo de três maneiras diferentes: acidez em solução molar, que representa a quantidade de mililitros de solução de NaOH 1 mol L⁻¹ necessária para neutralizar 100 g da amostra de óleo; acidez em ácido oleico, que representa a quantidade em gramas de ácidos graxos livres, expressos em ácido oleico, existentes em 100 g da amostra de óleo; e por fim, o índice de acidez, que representa a quantidade necessária de NaOH, em miligramas, para neutralizar os ácidos graxos livres existentes em um grama da amostra de óleo.

Para os cálculos, utilizaram-se as seguintes equações:

$$\text{Acidez em solução molar (\%)} = \frac{V \cdot M \cdot f}{m_{\text{óleo}}} \times 100 \quad (5.2)$$

$$\text{Acidez em ácido oleico (\%)} = \frac{V \cdot M \cdot f \cdot 0,282}{m_{\text{óleo}}} \times 100 \quad (5.3)$$

$$\text{Índice de acidez (\%)} = \frac{V \cdot M \cdot f \cdot 0,0561}{m_{\text{óleo}}} \times 1000 \quad (5.4)$$

V = volume gasto de NaOH na titulação (mL)

M = concentração da solução de NaOH (mol L⁻¹)

f = fator de correção da solução de NaOH

m = massa da amostra de óleo (g)

Sendo assim, pôde-se calcular os parâmetros de acidez dos óleos de soja e da borra de café, cujos resultados são expressos na tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Parâmetros de acidez do óleo de soja refinado comercial e do óleo da borra de café

Parâmetro de acidez	Óleo de soja refinado comercial	Óleo da borra de café
Acidez em solução molar (%)	0,573	3,43
Acidez em ácido oleico (%)	0,162	0,968
Índice de acidez (%)	0,321	1,73

Fonte: Autoria própria.

Esses resultados mostram que o óleo da borra de café apresenta uma quantidade superior de ácidos graxos livres em relação ao óleo de soja refinado, visto que este último é submetido a processos de neutralização durante a etapa de refino. Os ácidos graxos livres podem ser prejudiciais para a síntese de biodiesel pela rota da transesterificação homogênea, mas não interferem significativamente na qualidade do produto final se for sintetizado pela rota heterogênea.

5.1.3 Determinação do índice de saponificação

O índice de saponificação é definido como o número de miligramas de KOH necessário para saponificar um grama de óleo, sendo inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos. Isto é, quanto menor o tamanho da cadeia do ácido graxo, maior a quantidade de KOH necessária para a reação.

O índice de saponificação foi determinado pelo método ISO 3657, uma reação de saponificação da amostra de óleo com uma solução alcoólica de KOH (4%), o índice será determinado pela de titulação do material saponificado com solução padrão de HCl. Para determinação do índice, procedeu-se a titulação de HCl com o branco, somente com a solução alcoólica de KOH 4%. Para o cálculo do índice, utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{(B - A) \cdot f \cdot 28,05}{m_{\text{óleo}}} \quad (5.5)$$

Onde:

B = volume (em mL) de HCl gasto na titulação do branco

A = volume (em mL) de HCl gasto na titulação da amostra

f = fator de correção

m = massa da amostra (em g)

Com as titulações, foi possível determinar os índices de saponificação dos óleos, dados na tabela 5.4.

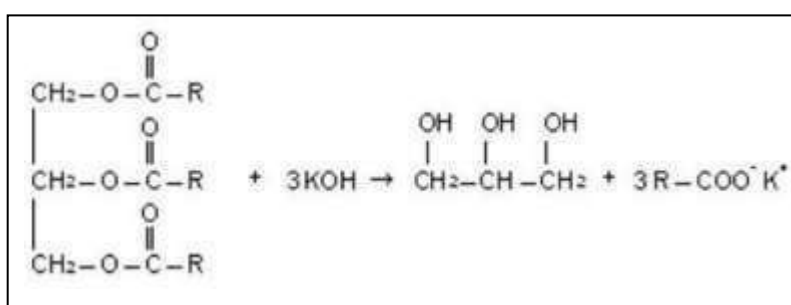
Tabela 5.4 – Índices de saponificação do óleo de soja refinado comercial e do óleo da borra de café

	Óleo de soja refinado comercial	Óleo da borra de café
Índice de Saponificação	191	79,48

Fonte: Autoria própria.

O índice de saponificação é relacionado com a facilidade que um determinado óleo apresenta em saponificar, ou seja, formar sabão em reação com uma base (figura 5.4), que também é relacionado com a quantidade de ácidos graxos livres em sua estrutura que reagem com a base para formar o sabão.

Figura 5.4 – Reação química de saponificação de um óleo vegetal

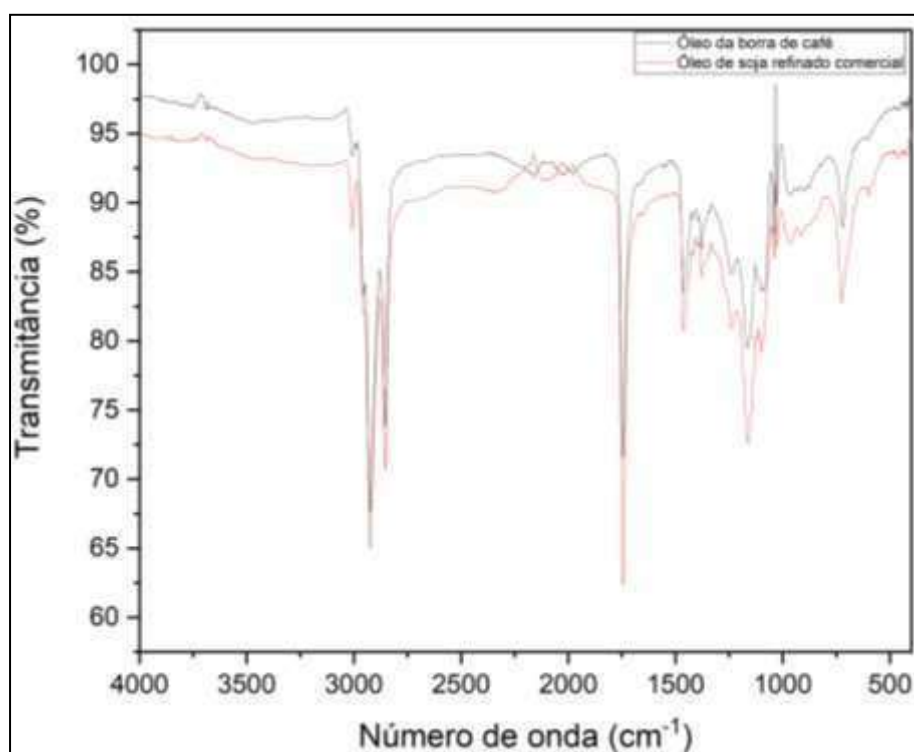


Fonte: Autoria própria.

5.1.4 Caracterização dos óleos por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR-ATR, obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , das amostras do óleo de soja refinado comercial e do óleo de borra de café estão representados na figura 5.5.

Figura 5.5 – Espectros de FTIR-ATR das amostras de óleo de soja refinado comercial e de óleo da borra de café



Fonte: Autoria própria.

Os espectros obtidos por FTIR apresentaram combinações de movimentos vibracionais de grupos funcionais dos ácidos graxos presentes na composição dos óleos analisados, com algumas bandas de absorção de maior intensidade na região de 3000 a 2750 cm^{-1} , que podem ser atribuídas a vibrações de deformação axial das ligações C-H dos grupamentos metila (CH_3), metileno (CH_2) e das ligações duplas ($=\text{C-H}$) (PAVIA et al., 2015).

A banda que aparece na região de 1750 cm^{-1} é referente às vibrações de deformação axial do grupamento carbonila (C=O) referente aos grupos ésteres da

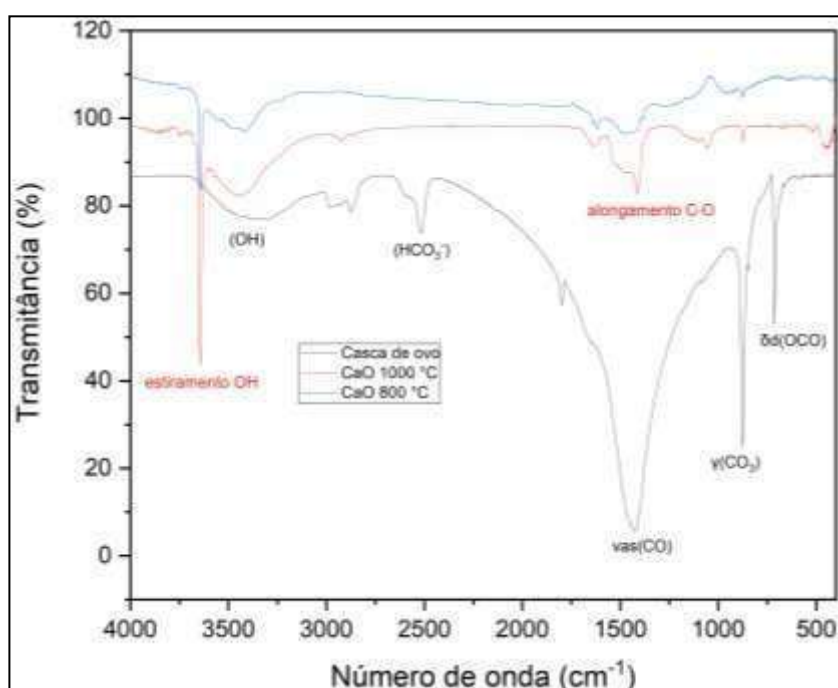
estrutura dos triglicerídeos. As várias bandas presentes na região de 1500 a 1200 cm^{-1} , representam vibrações de deformação angular de grupamentos C-H de metilas e metilenos. Por fim, na região de 1300 a 900 cm^{-1} , encontram-se as bandas de absorção vibracionais de deformação axial de ligações C-O dos ésteres constituintes dos triglicerídeos (PAVIA et al., 2015).

5.2 Caracterização das cascas de ovos e do CaO

5.2.1 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR, obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , da amostra de casca de ovo e do catalisador calcinado em 800 e 1000 $^{\circ}\text{C}$ estão representados na figura 5.6.

Figura 5.6 – Espectros de FTIR-ATR da casca de ovo e do catalisador CaO calcinado em 800 $^{\circ}\text{C}$ e em 1000 $^{\circ}\text{C}$



Fonte: Autoria própria.

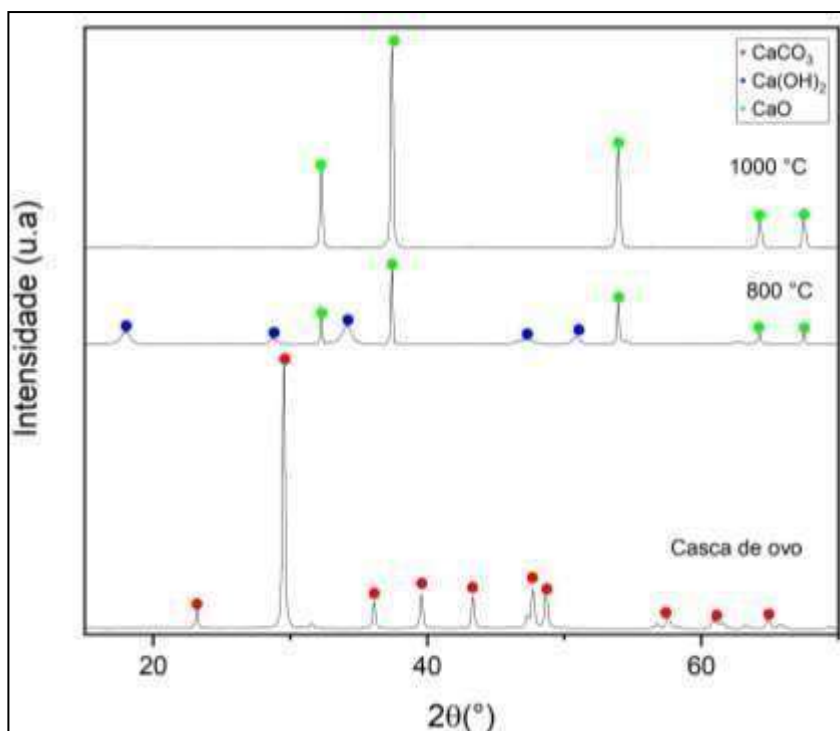
Foi possível detectar uma banda larga na faixa de 3600 e 3435 cm^{-1} , atribuída ao estiramento OH associado na matriz do catalisador e das cascas de ovos; os sinais

localizados na faixa de 2960 cm^{-1} correspondem a sinais de estiramento de estruturas alifáticas das cascas de ovos; a banda de absorção próxima a 2521 cm^{-1} indica a presença do radical (HCO_3^-) residente na estrutura das cascas de ovos; bandas vibracionais em 1417 cm^{-1} referem-se a estiramento antissimétrico $\nu(\text{CO})$; as bandas vibracionais em 711 cm^{-1} , correspondem a deformações angulares no plano $\delta(\text{OCO})$ e por fim, as bandas vibracionais em 871 cm^{-1} referem-se a deformações fora do plano $\gamma(\text{CO}_3)$ (SILVA et al., 2010).

5.2.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Foi realizada a caracterização por difratometria de raios X das cascas de ovos e do catalisador, calcinado em 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$, exibidos na figura 5.7.

Figura 5.7 – Difratomogramas de raios X das cascas de ovos e do catalisador CaO calcinado em 800 e $1000\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Autoria própria.

O difratograma de raios X mostrou que o principal componente das cascas de ovos é carbonato de cálcio CaCO_3 , agregando ao material um considerável grau de pureza e potencial fonte de CaO .

Em relação ao catalisador CaO , o difratograma do material calcinado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ revelou predominância de duas estruturas em sua composição: CaO majoritariamente, e uma quantidade considerável de Ca(OH)_2 , revelando que a transformação de CaCO_3 a CaO não foi total. A presença de hidróxidos de metais alcalino-terrosos na síntese de biodiesel por catálise heterogênea pode levar à formação de reações de saponificação no meio reacional, diminuindo o rendimento de biodiesel no processo. Finalmente, a calcinação a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ promoveu a obtenção do catalisador com elevada pureza de CaO , temperatura esta considerada ideal para a síntese do catalisador neste trabalho.

5.3 Síntese de biodiesel

5.3.1 Rendimento de biodiesel

Após os ensaios experimentais das reações de transesterificação serem realizados e concluídos, o biodiesel produzido foi então separado do meio reacional e então purificado, a fim de se determinar o rendimento da reação, pôde ser calculado pela equação 5.6.

$$\text{Rendimento de biodiesel (\%)} = \frac{m_{\text{experimental}}}{m_{\text{teórica}}} \times 100 \quad (5.5)$$

Onde:

$m_{\text{experimental}}$ = massa de biodiesel quantificada experimentalmente

$m_{\text{teórica}}$ = massa de biodiesel calculada estequiometricamente

Dessa forma, o rendimento de cada ensaio experimental foi calculado. A tabela 5.5 destaca os resultados do rendimento de cada reação, e as massas de óleo, metanol e do catalisador envolvidos no processo.

Tabela 5.5 – Rendimentos experimentais de cada reação química de transesterificação

Tipo de óleo	Massa de óleo (g)	Massa de metanol (g)	Concentração de catalisador (%m/m _{óleo})	Rendimento de biodiesel (%m/m)
Óleo de soja refinado comercial	50	22,03	2	30
Óleo de soja refinado comercial	50	22,03	5	65
Óleo de soja refinado comercial	50	22,03	0	0
Óleo da borra de café	21,8013	9,8039	5	25

Fonte: Autoria própria.

Observa-se que o rendimento de biodiesel está relacionado com a porcentagem em massa do catalisador, visto que os maiores rendimentos foram obtidos quando o CaO esteve presente em maior quantidade. Houveram percas do produto durante os processos de purificação, o que levou à diminuição do rendimento de biodiesel na quantificação final.

Um planejamento experimental pode ser aplicado para estudar parâmetros como concentração de catalisador, tempo de reação e temperatura de reação afim de se obter uma condição de transesterificação otimizada, ou seja, a que pode trazer o máximo rendimento de biodiesel possível.

A transesterificação de óleo da borra de café se mostrou um processo promissor, visto que pôde-se estudar condições experimentais que possam aumentar o rendimento de conversão de triglicerídeos do óleo em ésteres alquílicos pela catálise heterogênea com cascas de ovos como fonte de CaO.

5.3.2 Caracterização do biodiesel

Os biodieseis produzidos, a partir do óleo de soja e o da borra de café foram caracterizados em relação ao ponto de fulgor, a temperatura mínima em que o combustível entra em combustão. A tabela 5.6 mostra o ponto de ignição dos biodieseis produzidos.

Tabela 5.6 – Temperatura de ignição dos biodieseis produzidos

Biodiesel	Temperatura de ignição (°C)
Biodiesel de óleo de soja	140
Biodiesel de óleo da borra de café	150

Fonte: Autoria própria.

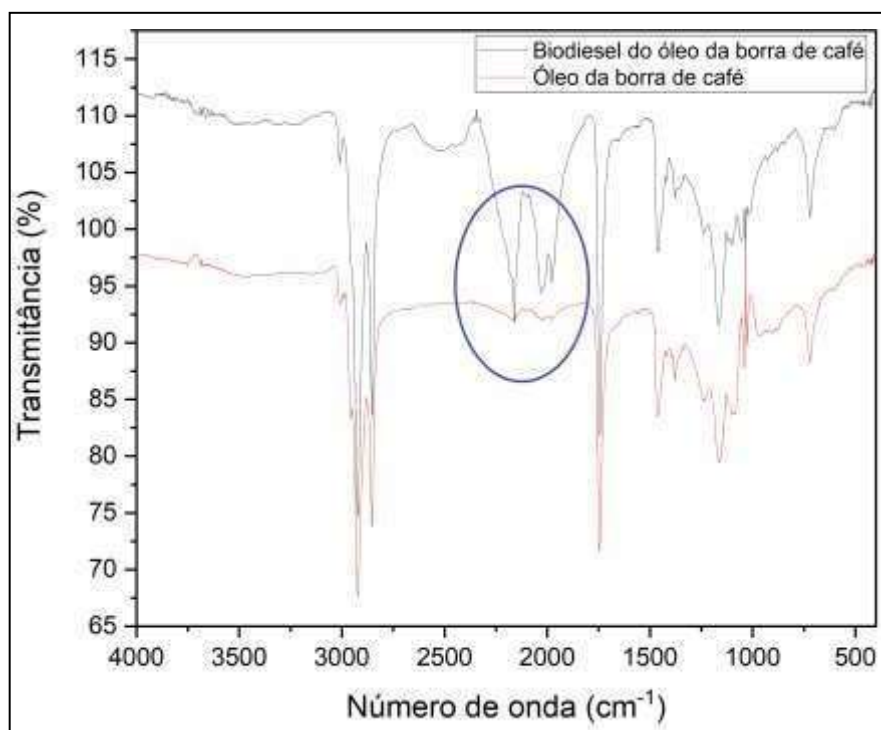
De acordo com a resolução nº 45 de 25/08/2014 da Agência Nacional de Petróleo (ANP), a temperatura mínima para um biodiesel entrar em combustão deve ser superior a 130 °C, portando os biodieseis produzidos se enquadram neste quesito.

5.3.3 Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR)

Os espectros de FTIR-ATR, obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , das amostras de biodiesel foram obtidos e comparados com os espectros de seus respectivos óleos de origem, descritos nas figuras 5.8 e 5.9.

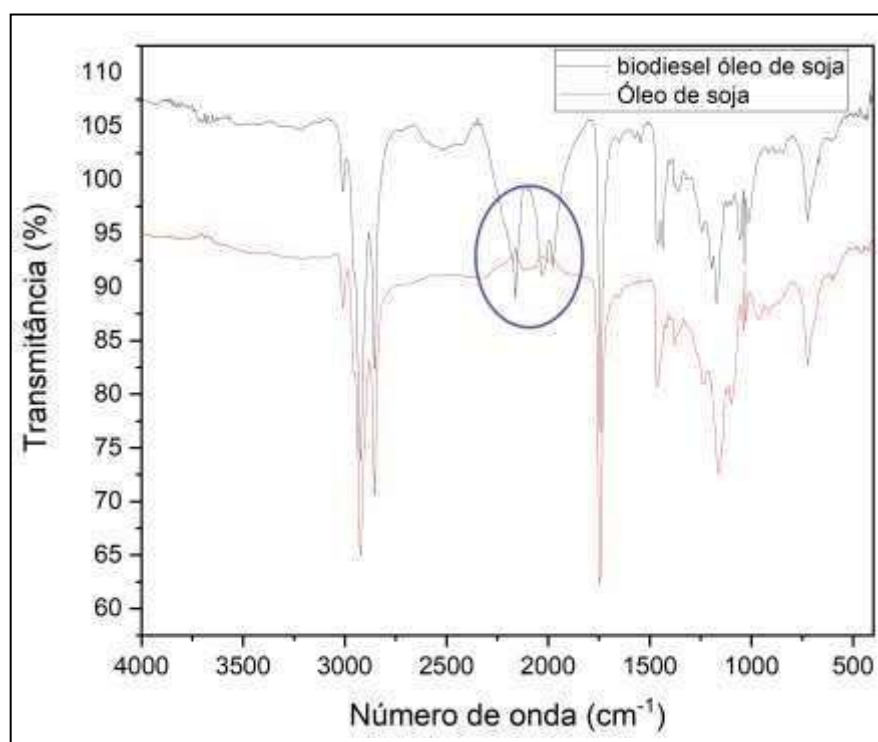
Nos espectros mostrados, pode-se observar uma banda intensa em 1750 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupamento carbonila dos grupos ésteres; várias bandas na região de 1300 a 800 cm^{-1} que indicam sobreposição de bandas presentes tanto no óleo quanto no biodiesel correspondente; picos em 1200 cm^{-1} que são referentes à deformação axial da ligação $\text{CC}(=\text{O})-\text{O}$ dos ésteres, enquanto os picos em torno de 1183 cm^{-1} podem estar relacionados à deformação axial assimétrica da ligação $\text{O}-\text{C}-\text{C}$. As principais diferenças entre os espectros de óleos e dos ésteres alquílicos podem ser observadas na faixa de 2240 a 2270 cm^{-1} , onde ocorrem combinações de estiramentos de ligações $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}=\text{O}$ (PAVIA et al., 2015).

Figura 5.8 – Espectros de FTIR-ATR do óleo e do biodiesel do óleo da borra de café



Fonte: Autoria própria.

Figura 5.9 – Espectros de FTIR-ATR do óleo e do biodiesel do óleo de soja refinado comercial



Fonte: Autoria própria.

6 CONCLUSÕES

A borra de café mostrou ser um resíduo que pode ser reaproveitado para compor a síntese de produtos de alto valor agregado, como o biodiesel. Cerca de 20% de sua massa pode conter triglicerídeos, podendo serem utilizados na transesterificação por catálise heterogênea.

Cascas de ovos mostraram ser uma fonte rica de CaCO_3 , dado pelos difratogramas de raios X, composto que pode ser convertido em CaO por calcinação, se tornando um catalisador eficiente, acessível e que pode ser reutilizado em reações de transesterificações seriadas, reduzindo assim vários custos de produção de biodiesel em escala industrial.

A pré-extração por plasma, não mostrou ser um processo viável, visto que este não apresentou nenhuma otimização no rendimento do processo de extração de óleo por n-hexano por sistema Soxhlet. Resultado que diverge dos autores LEAL VIEIRA CUBAS et al. (2020). Também é preciso levar em conta, no entanto, que as condições de pré-extração não foram idênticas de modo a comparar diretamente os resultados.

O presente trabalho foi efetivo na síntese de biodiesel por transesterificação do óleo da borra de café e do óleo de soja refinado comercial por catálise heterogênea, observando que houve a formação de ésteres alquílicos nos espectros de FTIR.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGARWAL, A. K.; DAS, L. M. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 123, n. 2, p. 440–447, abr. 2001.
- AL-HAMAMRE, Z. et al. Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing. **Fuel**, v. 96, p. 70–76, 12 jan. 2012.
- ALTARAZI, Y. S. M. et al. A review of engine performance and emissions using single and dual biodiesel fuels: Research paths, challenges, motivations and recommendations. **Fuel**, v. 326, p. 125072, out. 2022.
- ALTÓN, R.; USEYIN SERDAR, H.; UCESU, Y. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 529–538, 2001.
- ANDRADE, K. S. et al. Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition. **Talanta**, v. 88, p. 544–552, 10 nov. 2012.
- ARAUJO, M. N. et al. **A biorefinery approach for spent coffee grounds valorization using pressurized fluid extraction to produce oil and bioproducts: A systematic review. Bioresource Technology Reports** Elsevier Ltd, , 1 jun. 2022.
- ATABANI, A. E. et al. Valorization of spent coffee grounds into biofuels and value-added products: Pathway towards integrated bio-refinery. **Fuel**, v. 254, 15 out. 2019.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. v. 2
- BARNWAL, B. K.; SHARMA, M. P. **Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. Renewable and Sustainable Energy Reviews** Elsevier Ltd, , 2005.
- BATTISTA, F. et al. The cascade biorefinery approach for the valorization of the spent coffee grounds. **Renewable Energy**, v. 157, p. 1203–1211, 1 set. 2020.
- CHRISTENSEN, E.; MCCORMICK, R. L. Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends. **Fuel Processing Technology**, v. 128, p. 339–348, 19 ago. 2014.
- COLOMBO, K. **Produção de biodiesel por transesterificação com catálise heterogênea utilizando CaO como catalisador**. Blumenau: Universidade Regional de Blumenau, 1 mar. 2013.

- FELIX, T. et al. Morphological study of polymer surfaces exposed to non-thermal plasma based on contact angle and the use of scaling laws. **Applied Surface Science**, v. 403, p. 57–61, 1 maio 2017.
- FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. Philadelphia: Cambridge University Press, 2008.
- GARRETT, R.; REZENDE, C. M.; IFA, D. R. Revealing the spatial distribution of chlorogenic acids and sucrose across coffee bean endosperm by desorption electrospray ionization-mass spectrometry imaging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 65, p. 711–717, 2016.
- GETACHEW, A. T.; CHUN, B. S. Influence of pretreatment and modifiers on subcritical water liquefaction of spent coffee grounds: A green waste valorization approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3719–3727, 20 jan. 2017.
- GIBSON, M.; NEWSHAM, P. Lipids, Oils, Fats, and Extracts. Em: **Food Science and the Culinary Arts**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 323–340.
- GUGLIOTTI, M. Irving Langmuir: O milagre da ciência. **Química Nova**, v. 24, n. 4, p. 568–572, 5 dez. 2001.
- HOEBEN, W. F. L. M. et al. On the Possibilities of Straightforward Characterization of Plasma Activated Water. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, 2019.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 3657: Animal and vegetable fats and oils — Determination of saponification value**. Genebra: [s.n.]. Disponível em: <www.sis.se/Buytheentirestandardviahttps://www.sis.se/std-916338Webwww.iso.orgThispreviewisdownloadedfromwww.sis.se.Buytheentirestandardviahttps://www.sis.se/std-916338>.
- JENKINS, R. W. et al. Effect of the type of bean, processing, and geographical location on the biodiesel produced from waste coffee grounds. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 2, p. 1166–1174, 20 fev. 2014.
- KHALAF, P. I.; OHSE, S. T. Produção de fertilizante nitrogenado em fase aquosa por plasma frio de ar atmosférico. Em: DE OLIVEIRA, A. C. (Ed.). **Ensaio nas ciências agrárias e ambientais 6**. 1. ed. Ponta Grossa (PR): Atena, 2019. v. 6p. 70–82.
- KHAN, M. Y. et al. Innovative biodiesel production plant: design, development, and framework for the usage of biodiesel as a sustainable EDM fluid. **Journal of King Saud University - Science**, p. 102203, jun. 2022.

KONDAMUDI, N.; MOHAPATRA, S. K.; MISRA, M. Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 24, p. 11757–11760, 24 dez. 2008.

LE, P. T. K. et al. Extraction and evaluation the biological activities of oil from spent coffee grounds. **Chemical Engineering Transactions**, v. 56, p. 1729–1734, 2017.

LEAL VIEIRA CUBAS, A. et al. Oil extraction from spent coffee grounds assisted by non-thermal plasma. **Separation and Purification Technology**, v. 250, 1 nov. 2020.

LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyzt. **Fuel**, v. 87, n. 2, p. 216–221, fev. 2008.

LOCKE, B. R. et al. **Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. Industrial and Engineering Chemistry Research**, 1 fev. 2006.

MADADIAN, E. et al. From biorefinery landfills towards a sustainable circular bioeconomy: A techno-economic and environmental analysis in Atlantic Canada. **Journal of Cleaner Production**, v. 296, 10 maio 2021.

MAGALHÃES, L. **Transesterificação**. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/transesterificacao/#:~:text=A%20transesterifica%C3%A7%C3%A3o%20para%20obten%C3%A7%C3%A3o%20de,%C3%A9%20para%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20biodiesel.>>. Acesso em: 3 jul. 2022.

MAGALHÃES, L. M. et al. Rapid assessment of bioactive phenolics and methylxanthines in spent coffee grounds by FT-NIR spectroscopy. **Talanta**, v. 147, p. 460–467, 15 jan. 2016.

MASSAYA, J. et al. Conceptualization of a spent coffee grounds biorefinery: A review of existing valorisation approaches. **Food and Bioproducts Processing**, v. 118, p. 149–166, 1 nov. 2019.

MISRA, N. N. et al. **In-package cold plasma technologies. Journal of Food Engineering** Elsevier Ltd, , 1 mar. 2019.

MOREAU, M. et al. Lethal effect of the gliding arc discharges on *Erwinia* spp. **Journal of Applied Microbiology**, v. 98, n. 5, p. 1039–1046, 2005.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos** . 1995. ed. São Paulo: Varela editora e livraria LTDA, 1998.

MUSSATTO, S. I. et al. **Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues. Food and Bioprocess Technology**, jul. 2011.

- NADEEM, F. et al. Eco-benign biodiesel production from waste cooking oil using eggshell derived MM-CaO catalyst and condition optimization using RSM approach. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 8, 1 ago. 2021.
- OREGE, J. I. et al. **Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification. Energy Conversion and Management** Elsevier Ltd, , 15 abr. 2022.
- PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo: Cengage Learning, 2015.
- PHAN, K. T. K. et al. Gliding arc discharge non-thermal plasma for retardation of mango anthracnose. **LWT**, v. 105, p. 142–148, 1 maio 2019.
- QUINTIN, D. et al. **Active biocompounds to improve food nutritional value. Trends in Food Science and Technology** Elsevier Ltd, , 1 fev. 2019.
- RAHMAN, W. U. et al. Biodiesel synthesis from eucalyptus oil by utilizing waste egg shell derived calcium based metal oxide catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 122, p. 313–319, 1 fev. 2019.
- RANUCCI, C. R. et al. Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. **Journal of Cleaner Production**, v. 185, p. 860–869, 1 jun. 2018.
- REDAÇÃO PENSAMENTO VERDE. **Fatores prejudiciais da utilização dos combustíveis fósseis**. Disponível em: <<https://www.pensamentoverde.com.br/meio-ambiente/fatores-prejudiciais-utilizacao-combustiveis-fosseis/#:~:text=Apesar%20das%20vantagens%2C%20o%20uso,e%20a%20contamina%C3%A7%C3%A3o%20das%20%C3%A1guas.>>. Acesso em: 3 jul. 2022.
- ROCHA, M. V. P. et al. Ultrasound-assisted production of biodiesel and ethanol from spent coffee grounds. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 343–348, 2014.
- SHINTANI, H. et al. **Gas plasma sterilization of microorganisms and mechanisms of action. Experimental and Therapeutic Medicine**, set. 2010.
- SILITONGA, A. S. et al. Pilot-scale production and the physicochemical properties of palm and *Calophyllum inophyllum* biodiesels and their blends. **Journal of Cleaner Production**, v. 126, p. 654–666, 10 jul. 2016.
- SILVA, D. et al. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1053–1058, 2010.

STEPHENSON, L. S.; LATHAM, M. C.; OTTESEN, E. A. **Malnutrition and parasitic helminth infections. Parasitology** Cambridge University Press, , 2000.

SUPANG, W. et al. Ethyl acetate as extracting solvent and reactant for producing biodiesel from spent coffee grounds: A catalyst- and glycerol-free process. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 186, 1 jul. 2022.

VACLAVIK, V. A.; CHRISTIAN, E. W. **Essentials of Food Science**. 4. ed. New York: Springer, 2014.