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

CAMILA DE JESUS FONSECA BORGES; RAFAEL WENDEL RODRIGUES SANTANA; GILZA DE MARIA PIEDADE PRAZERES; ADEILTON PEREIRA MACIEL; MARCIO AURÉLIO PINHEIRO ALMEIDA; FERNANDO CARVALHO SILVA; CÁRITAS DE JESUS SILVA MENDONÇA.

RESUMO

As preocupantes questões ambientais nos decorrentes dias, leva-nos a refletir sobre a urgência pela busca de formas alternativas de energia, que sejam sustentáveis, renováveis, e de baixo custo. Cada dia torna-se evidente a relevância da produção de biocombustíveis, com a finalidade de reduzir a emissão de poluentes na atmosfera. Este estudo teve por objetivo obter um catalisador de fonte natural, eficiente, acessível, e sobretudo econômico, para aplicação na reação de transesterificação, pela rota etílica com óleo de soja, uma das principais oleaginosas para produção de biodiesel no Brasil, em que essa conversão está diretamente associada aos ácidos graxos da sua composição, como: palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico e o álcool oriundo de biomassa que produz combustível 100 % renovável. O óxido de cálcio (CaO) extraído do pó de conchas de ostras foi calcinado na temperatura de 950°C durante 4h, em seguida foi caracterizado pelas técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Após a caracterização do catalisador foram realizados ensaios catalíticos em duplicatas, para produção do biodiesel etílico de soja, de acordo com os parâmetros reacionais: razão molar (1:9, óleo/álcool), tempo de reação (6h), temperatura (80ºC) e quantidade de catalisador (3%). Os ésteres etílicos de soja foram identificados e quantificados em cromatógrafo a Gás (CG-2010) acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM QP2010 Plus). O produto da reação do pó de conchas das ostras calcinado a 950°, revelou a formação dos ésteres etílicos de soja, com teor médio de 79,2%, confirmando a eficiência do CaO, na superfície do material calcinado.

Palavras-chave: Pó de conchas de ostra. Combustível. Catálise heterogênea. Biocombustível. Sustentável.

1 INTRODUÇÃO

O biodiesel é um bom exemplo de biocombustível pois atende aos critérios exigidos, de ser sustentável, renovável, e de baixo custo, além disso, é o principal substituto do petróleo.

O seu uso atualmente é crescente e ideal em nossa sociedade, uma vez que, quando comparado aos combustíveis fósseis, apresenta uma melhor sustentabilidade ambiental por ter fontes reutilizáveis, pois a matéria-prima passível de ser convertida são óleos vegetais e gorduras animais (RAMOS et al., 2017).

Para que haja a conversão dos lipídios em produtos de ésteres de ácidos graxos, ésteres de alquila (metila, etila ou propila) de ácidos carboxílicos de cadeia longa, é necessário o mecanismo de reação transesterificação dos óleos vegetais com álcool na presença de um

DOI: 10.51189/iii-conbiotec/16719

catalisador (SANTOS et al., 2017). Estes catalisadores podem ser: homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos. E os principais álcoois a serem utilizados neste fim, são o metanol e etanol.

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

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

Segundo Reyero et al. (2013), a mudança da catalise homogênea para a heterogênea é uma oportunidade de beneficiar a produção de biodiesel nos aspectos econômicos e ambientais. Porém, do ponto de vista econômico, a aplicação de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, na maioria dos casos, apresenta-se inviável, devido ao alto custo no 16 desenvolvimento e obtenção desses materiais. Assim, a procura por materiais que possam ser obtidos pela reutilização de rejeitos e resíduos descartados de forma irregular, no meio ambiente, torna-se interessante para síntese de catalisadores heterogêneos básicos (SOARES, 2012).

Nos últimos anos diversos trabalhos são descritos na literatura ressaltando o uso de catalisadores heterogêneos, obtidos de fontes naturais, para produção de biodiesel. Dentre estes o Óxido de Cálcio (CaO) figura como um dos mais promissores, uma vez que pode ter como precursor catalítico, resíduos de casca de ovo, cascas de caranguejo, moluscos, conchas de ostra, casca de arroz e calcário (CARDOSO et al., 2020; MENDONÇA et al., 2017; VIANA e SOUSA 2016; SOARES et al., 2012).

O CaO, destaca-se principalmente por sua força básica e sua baixa solubilidade em metanol, quando utilizado na rota metílica (BOEY et al., 2011). Um outo aspecto, importante que vale ser ressaltado, é que o CaO tem sido utilizado como catalisador, nas transformações químicas do glicerol (coproduto da reação de transesterificação) para a produção de acetais, éteres e carbonato de glicerol, que podem ser utilizados como aditivos para combustíveis. (MENDONÇA et al., 2017, 2018 e 2019).

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

2 MATERIAL E MÉTODOS

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

2.1 Obtenção e ativação do catalisador – CaO

O catalisador foi obtido pela decomposição térmica, em mufla, do pó de conchas de ostra na temperatura de 950 °C, por 4 horas. O processo de calcinação é endotérmico e ocorre

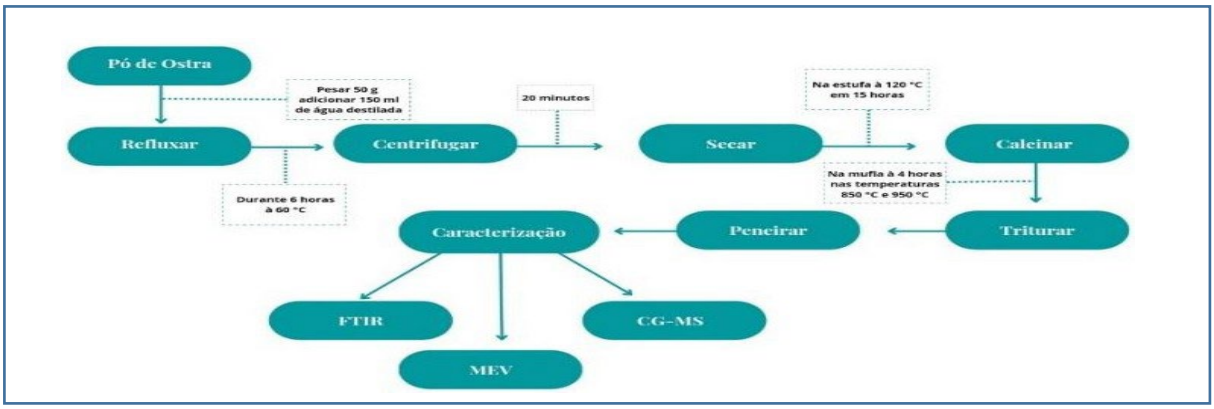
DOI: 10.51189/iii-conbiotec/16719

de acordo com a Reação 1, produzindo o óxido de cálcio e dióxido de carbono.

$CaCO_3$ (s) + calor → CaO(s) + CO_2 (g) (Reação 1)

A ativação catalítica do óxido de cálcio e o procedimento para caracterização estão descritas na Figura 1:

Figura 1 – Fluxograma de ativação do CaO extraído do pó de conchas de ostras e sua caracterização



fonte: a autora (2022)

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

O pó de ostra in natura e calcinado (950 °C) foram analisados através da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-Prestige – 21) da Marca Shimadzu, utilizando como suporte pastilhas de KBr (previamente seco em estufa a 100 °C, por 1 hora). Ainda foram feitas pastilhas com óxido de cálcio comercial e o carbonado de cálcio, para compará-los com o óxido de cálcio. Todos com medidas na região de 4000 a 400 cm^{-1}.

2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

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

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

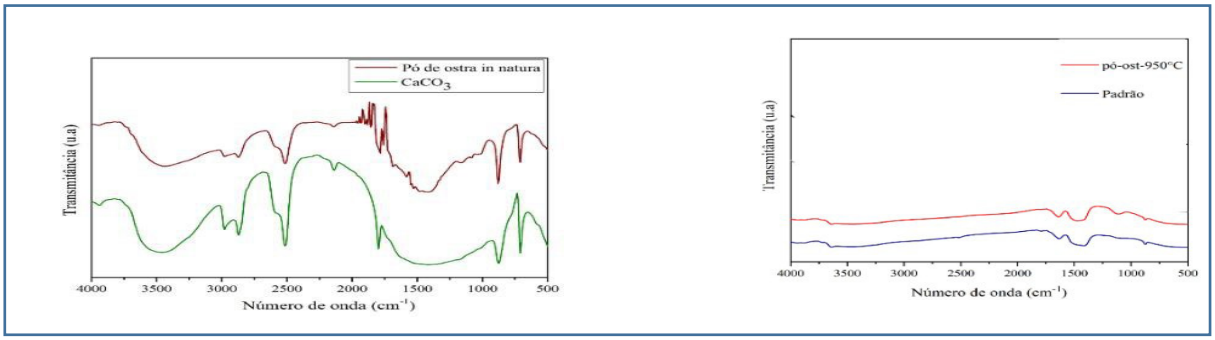
Posteriormente o produto da reação de transesterificação, foi analisado em um Cromatógrafo de Gás (CG-2010) acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM QP2010 Plus), ambos da Shimadzu, utilizando uma coluna capilar ZB-FFAP (30m x 0,25 mm x 0,25 µm). Manuseou-se o fluxo de gás de arraste com Hélio numa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

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

Os espectros de FTIR do pó de conchas de ostras *in natura*, pó de ostra calcinado a 950°C, 4 h, respectivamente; estão demonstrados na Figura 2.

Figura 2 – Espectros de FTIR para o pó de ostra in natura sobreposto ao espectro do carbonato de cálcio (A) e os espectros calcinado à 950° C sobreposto ao CaO comercial (B), Referência.



fonte: a autora (2022)

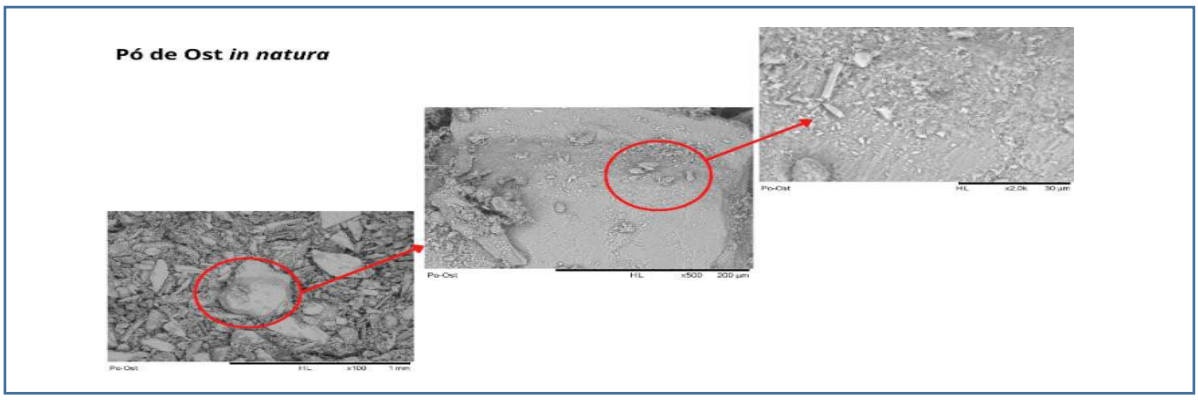
A Figura 2 (A) mostra nos primeiros espectros os modos vibracionais na faixa de 1600 -1400 cm^{-1}, que correspondem aos estiramentos da ligação (C=O) para o carbonato de cálcio confirmados também em estudos de (CORREIA et al, 2015), isso é justificado pela absorção de dióxido de carbono, presente no ar atmosférico.

Para o segundo espectros (B), o CaO presente na amostra calcinada a 950ºC revela que a presença dos estiramentos que equivalem a Hidroxila (O-H) desaparecem, e assume o comportamento similar ao do CaO comercial que temos como padrão, possuindo banda fraca em torno de 800 cm^{-1} atribuída as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações O-C-O. (SOARES, 2018).

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

A morfologia do pó de ostra in natura e calcinado nas temperaturas de 950°C, foi determinada por microscopia eletrônica de varredura e encontram-se reveladas nas Figuras 3 e 4 respectivamente. O objetivo da análise foi visualizar as modificações na superfície do material, utilizado como suporte, para obtenção do catalisador óxido de cálcio.

Figura 3 – MEV do Pó de conchas de ostra in natura

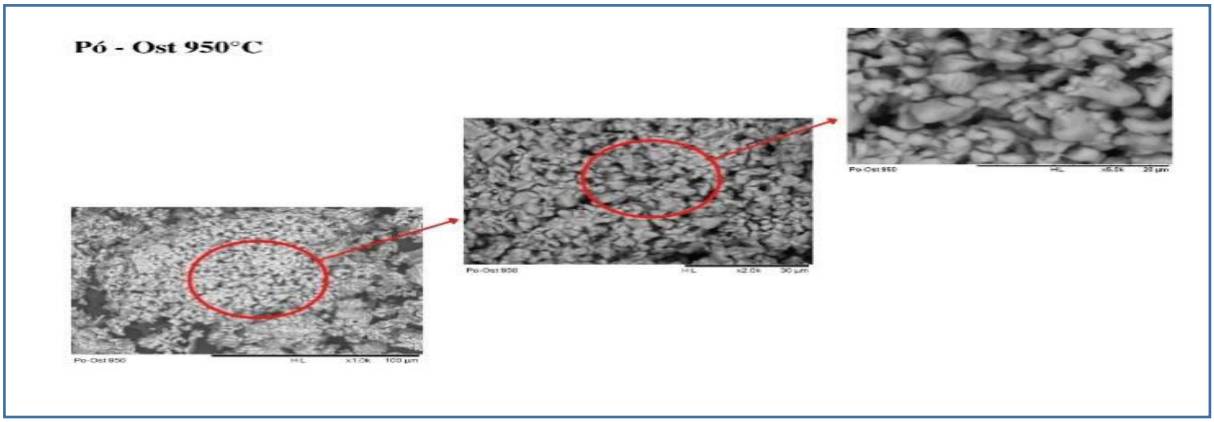


fonte: a autora (2022)

Analisando a micrografia Figura 3, foi possível visualizar as modificações na superfície do pó de conchas de ostras, utilizado como suporte para obtenção do catalisador óxido de cálcio. Este apresenta distinção variada em sua morfologia, composta por aglomerados de grãos

porosos e blocos densos atribuídos a presença de $CaCO_3$, conforme estudos Silva e colaboradores (2010) as fraturas no corpo das conchas in natura, exibe camadas internas em forma de lamelas, que compõem as estruturas cristalina das conchas, basicamente calcita na forma de carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

Figura 4 – MEV das amostras calcinadas á 950°C



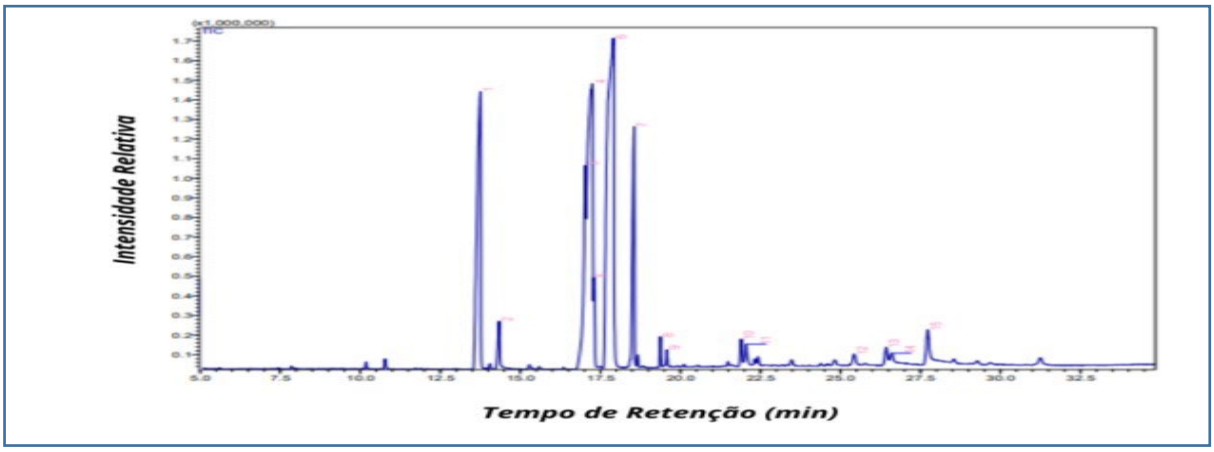
fonte: a autora (2022)

Na Figura 4, é possível visualizar uma mudança significativa na morfologia das amostras, com aglomerados de diversos tamanhos e partículas de Ca^{2+} distribuídos na superfície do material. Confirmando, assim a presença de CaO, na superfície do material.

3.3 Análise do Perfil Cromatográfico do Biodiesel (CG-MS)

Na Figura 5, observamos o Cromatograma de Ìons Totais da Reação com CaO, 950 °C a 3% de catalisador, por CG-MS.

Figura 5 – Perfil Cromatográfico do Biodiesel Etílico de Soja para R-950°C



fonte: a autora (2022)

Cada pico do perfil cromatográfico da Figura 5 corresponde a um éster de ácido graxo presente no biodiesel etílico de soja (BES). De acordo com o cromatograma de íons totais (Figura 5) e (Tabela 1), foi possível identificar na biblioteca (NIST08) do CG-MS, os ésteres linoleato, seguido do oleato e palmitato de soja, como majoritários. A presença desses ésteres já era esperada, uma vez que, os ácidos graxos correspondentes compõem o perfil químico do óleo de soja.

DOI: 10.51189/iii-conbiotec/16719

Tabela 1 – Componentes majoritários do BES obtidos no CG-MS (R3 950 °C, CAT 3%)

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

Fonte: a autora (2022)

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

4 CONCLUSÃO

Com base nos objetivos da pesquisa, obtivemos o catalisador óxido de cálcio (CaO), extraído do pó de conchas que se destacou como catalisador heterogêneo sólido, por mostrar resultados eficientes para reação de biodieseis quando calcinado a 950 °C, e aplicado nas reações de transesterificação; pelas caracterizações (FTIR, MEV) em que verificou-se que o tratamento térmico dispôs as caracterizações estruturais e morfológicas mostram a presença significativa da fase cúbica atribuída ao CaO.

Todavia é necessário pontuar o uso do álcool etílico nas reações de transesterificação, que geram dificuldade na separação por ter uma cadeia mais longa, os ésteres etílicos tendem a possuir uma grande afinidade com a glicerina, interferindo assim, na quantidade de rendimento do teor de ésteres, contudo o óxido de cálcio mostrou ótimo desempenho nas alcoolize pela rota etílica com óleo de soja. O pó de ostra calcinado a 950°C, utilizado nos ensaios catalíticos na porcentagem de 3%, favoreceu a formação dos ésteres etílicos de soja, apresentando um valor médio de 79,2 %.

REFERÊNCIAS

CARDOSO, T.; et al. **Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel.** Braz. Ap. Sci. Rev. Vol. 4. No. 1. Pag. 240-276. 2020.

CORDEIRO, et al. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel)**. Revista Química Nova. Vol. 34. No. 3. Pag. 477-486. 2011.

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

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

English). 2004.

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

RAMOS, A.; et al. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**. Revista Virtual da Química. Vol. 3. No. 5. Pag. 385 – 405. 2017.

REYERO, I.; VELASCO, I.; SANZ, O.; MONTES, M.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M. **Structured catalysts based on Mg–Al hydrotalcite for the synthesis of biodiesel.** Catal. Today. vol. 216, p. 211-219, 2013.

SANTOS, M. et al. **Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al2O3)**. Revista Holos. Ano 33. Vol. 01. 2017.

SILVA, D.; et al. **Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de Santa Catarina.** Revista Química Nova. Vol. 33. No. 05. 2010.

SOARES, T. **Estudo da adição de lítio a nanocatalisadores de óxido de cálcio para a produção de biodiesel.** Tese (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Espírito Santo. 2018.

VIANA, S. M., SOUSA, M. N. **Produção de biodiesel através de catálise heterogênea com óxido de cálcio.** In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2016, Fortaleza. Disponível em: . Acesso em: 15 nov. 2017.

DOI: 10.51189/iii-conbiotec/16719