



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO

CLARISSA DANTAS PAULA

**ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BODIESEL UTILIZANDO ÓXIDO
DE CÁLCIO OBTIDO DOS RESÍDUOS DE CONCHAS DE OSTRAS**

FORTALEZA

2016

CLARISSA DANTAS PAULA

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓXIDO DE
CÁLCIO OBTIDO DOS RESÍDUOS DE CONCHAS DE OSTRAS

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P346e Paula, Clarissa Dantas.
Estudo do processo de produção de biodiesel utilizando óxido de cálcio obtido dos resíduos de conchas de ostras / Clarissa Dantas Paula. – 2016.
46 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira.
1. Biodiesel. 2. Engenharia de petróleo. 3. Conchas de ostras. 4. Planejamento experimental. 5. Catálise heterogênea. I. Título.

CDD 665.5092

CLARISSA DANTAS PAULA

ESTUDO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ÓXIDO DE
CÁLCIO OBTIDO DOS RESÍDUOS DE CONCHAS DE OSTRAS

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

Aprovada em: ___ / ___ / ____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dra. Rosana Maria Alves Saboya
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Afonso e Graça, por todo
carinho e dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, saúde e por me guiar nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, Afonso e Graça, por todo apoio e dedicação.

Ao meu irmão, Mateus, por toda amizade e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira, pela orientação e por ter proporcionado meu primeiro contato com a pesquisa.

Aos meus grandes amigos, Manoel, João Pedro e Leonardo, por toda a amizade nesses cinco anos, sem vocês tudo teria mais difícil.

Aos meus amigos do NPL, por todo apoio, companheirismo e agradável convivência.

À Capes, pelo apoio financeiro.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

O Biodiesel é um combustível renovável derivado de óleos vegetais ou de gordura animal que pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel derivado de petróleo. Possui algumas vantagens quando comparado ao diesel fóssil como: biodegradabilidade e não toxicidade. A transesterificação com álcool de cadeia curta e catalisadores básicos é a forma mais usual de produção desse combustível. Atualmente os processos industriais usam catalisadores homogêneos em processos. No entanto, os catalisadores heterogêneos têm surgido como promissores para a produção de biodiesel, já que são ambientalmente corretos e podem ser regenerados e reutilizados. Assim, a catálise heterogênea torna a produção de biodiesel potencialmente mais barata, permitindo a utilização em processos contínuos. Os materiais naturais sólidos obtidos de fontes naturais surgem como catalisadores heterogêneos, como a farinha de conchas de ostras, devido ao seu baixo custo, fácil obtenção e elevada eficiência catalítica na reação de transesterificação para a produção de biodiesel. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho é a síntese, caracterização e aplicação de um catalisador heterogêneo obtido a partir da farinha das conchas das ostras na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol, visando a produção de biodiesel. O material sólido natural foi modificado termicamente, obtendo-se óxido de cálcio, que desempenha elevada atividade catalítica. A modificação térmica ocorreu a 900 °C por três horas em um forno mufla. O catalisador foi caracterizado pela técnica de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX) e distribuição dos tamanhos de partículas. A fim de otimizar o processo de produção de biodiesel, foi realizado um estudo das variáveis de processo que influenciam na reação de transesterificação através de um planejamento fatorial de 12 experimentos. As variáveis estudadas foram: concentração do catalisador (1 %, 2 % e 3 %) e razão molar óleo: metanol (1:6, 1:9 e 1:12). As condições otimizadas da reação foram X_{RM} (1:12 mol:mol), X_{CAT} (2% p/p) com produção de 99,99% ($\pm 0,04$ p/p) de biodiesel metílico de girassol. No presente trabalho o parâmetro de avaliação foi a conversão em biodiesel, determinada por cromatografia gasosa.

Palavras-chave: Biodiesel. Catálise heterogênea. Conchas de ostras. Planejamento Experimental.

ABSTRACT

Biodiesel is a renewable fuel derived from vegetable oils or animal fat that can replace entirely or partially the diesel fuel derived from oil. It has some advantages when compared to fossil diesel, such as biodegradability and non-toxicity. The transesterification with a short chain alcohol and basic catalyst is the most usual form of this fuel production. Nowadays, industrial processes use homogeneous catalysts in their processes. However, heterogeneous catalysts have emerged as promising for the production of biodiesel, because they are environmentally friendly and can be regenerated and reused. Besides that, the heterogeneous catalysis makes the production of biodiesel cheaper. The solids derived from natural sources emerge as heterogeneous catalysts, such as oyster shell, due to its low cost and its facility to achieve high catalytic efficiency in transesterification reaction for producing biodiesel. In this context, the aim of this work is the synthesis, characterization and application of a heterogeneous catalyst derived from oyster shell in the transesterification reaction of sunflower oil with methanol, aiming at the production of biodiesel. The natural solid material was thermally modified, obtaining calcium oxide, which plays high catalytic activity. The thermal modification occurred at 900 °C for three hours in a muffle furnace. The catalyst was characterized X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF) and distribution of particle sizes. In order to optimize the biodiesel production, a study of the process variables that influences the transesterification reaction was conducted through a 12 experiments experimental planning. The variables studied were: catalyst concentration (1 %, 2 % e 3 %) and molar ratio oil: methanol (1:6, 1:9 e 1:12). The optimized conditions of reaction were XRM (1:9 mol: mol) and XCAT (2% wt.%) With production of 99.99% (\pm 0.04 wt) methyl sunflower biodiesel. In the present work, the evaluation parameter was the conversion into biodiesel, determined by gas chromatography.

Keywords: Biodiesel. Heterogeneous catalysis. Oyster Shell. Experimental Planning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo	20
Figura 2 - Estrutura da superfície de óxidos metálicos	23
Figura 3 - Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por CaO	24
Figura 4 - Curvas de DRX para as conchas das ostras calcinada e natural	34
Figura 5 - Curva de TG/DTG para a concha da ostra natural	35
Figura 6 - Curvas de FTIR para a concha da ostra calcinada e natural	36
Figura 7 - Distribuição do tamanho de partículas das conchas das ostras.	37
Figura 8 - Efeito do tempo na reação de transesterificação para produção dos Y_{FAME}	38
Figura 9 – Gráfico de Pareto para o modelo das conchas das ostras.....	38
Figura 10 - Superfície de resposta para o modelo	40
Figura 11 - Conversão para os testes de reuso do catalisador obtido a partir das conchas das ostras.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do óleo de girassol	19
Tabela 2 - Produção mundial de ostras	25
Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial da reação de transesterificação com o resíduo de ostra calcinado a 900 °C/3h	29
Tabela 4 - Composição química (%p/p) das conchas das ostras.....	33
Tabela 5 - ANOVA para o modelo empírico das conchas das ostras	40
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial da reação de transesterificação com a ostra calcinada a 900 oC/3h.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
B100	Biodiesel 100 % puro
DRX	Difração de Raios-X
FAME	Do inglês: <i>Fatty Acids Methyl Esters</i>
FAO	Do inglês: <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FID	Do inglês: <i>Flame Ionization Detector</i>
FRX	Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia no IV com Transformada de Fourier
ICSD	Do inglês: <i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
m/m	Razão Massa/Massa
NPL	Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes
NUTEC	Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará
X _{CAT}	Quantidade de Catalisador
X _{RM}	Razão Molar óleo: metanol

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	Objetivos	16
1.1.1	<i>Objetivos Específicos</i>	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Biocombustíveis	17
2.2	Produção de Biodiesel	18
2.2.1	<i>Girassol</i>	19
2.2.2	<i>Reação de Transesterificação</i>	20
2.3	Catalisadores Heterogêneos	22
2.3.1	<i>Óxidos Metálicos</i>	22
2.3.2	<i>Óxido de cálcio obtido a partir das conchas de ostras</i>	24
2.4	Planejamento Experimental	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Materiais	27
3.2	Preparação e Ativação do Catalisador	27
3.3	Caracterização do Catalisador	27
3.3.1	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	28
3.3.2	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	28
3.3.4	<i>Termogravimetria derivada (TG/DTG)</i>	28
3.3.5	<i>Espectroscopia de absorção no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)</i>	28
3.3.6	<i>Análise de Tamanho de Partícula</i>	29
3.4	Planejamento Fatorial	29
3.4.1	<i>Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)</i>	30
3.5	Reação de Transesterificação	30
3.6	Quantificação do Biodiesel	31
3.7	Reuso do catalisador	31

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	Caracterização do catalisador	32
4.1.1	<i>Análise de fluorescência de raios-X (FRX)</i>	32
4.1.2	<i>Análise de difração de raios-X</i>	32
4.1.3	<i>Análise termogravimétrica (TG / DTG)</i>	33
4.1.4	<i>Transformada de Fourier análise espectroscopia no infravermelho (FTIR)</i>	34
4.1.5	<i>Análise de Tamanho de Partícula</i>	35
4.2	Análise Experimental	36
4.2.1	<i>Avaliação do tempo de equilíbrio</i>	36
4.2.2	<i>Planejamento Experimental</i>	37
4.3	Reuso do catalisador	41
5	CONCLUSÃO	43
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

O petróleo, o carvão e o gás natural são responsáveis pelo fornecimento da maior parte da energia consumida no mundo. As preocupações com as diminuições gradativas das reservas de petróleo e as consequências ambientais com a emissão de poluentes na atmosfera, evidencia a importância da busca por fontes de energia alternativas. Nesse contexto, o biodiesel surge como uma promissora alternativa para substituir o óleo diesel em motores de ignição por compressão, pois apresenta algumas vantagens, como é renovável, biodegradável, não-tóxico e ambientalmente benigno (CANACKCI, 2007).

O biodiesel pode ser produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, e, mesmo fornecendo uma quantidade de energia menor que o diesel de petróleo, cerca de 10% a menos, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Embora alguns biocombustíveis possam ser obtidos sem a necessidade de utilização de catalisadores nos meios reacionais de produção, como no caso do etanol que é obtido a partir da fermentação alcoólica, quando se trata da produção de biodiesel, os catalisadores se tornam ferramentas muito importantes no processo de obtenção dos mesmos (LOTERO *et al.*, 2005).

Entre as formas de produção do biodiesel a que mais se destaca é a reação de transesterificação dos óleos vegetais. Esse tipo de reação pode ocorrer via catálise homogênea ou heterogênea. Atualmente, a catálise homogênea é a rota predominante para a produção de biodiesel. Contudo, nesse tipo de produção há dificuldade de separação do catalisador do produto final, pois é necessária uma grande quantidade de água para transferir o catalisador da fase orgânica para a fase aquosa, tornando bastante onerosa a separação de catalisadores homogêneos (RAMOS, 2011).

Dentre os catalisadores heterogêneos, os sólidos básicos têm se mostrado promissores na substituição dos catalisadores homogêneos na produção de biodiesel devido a facilidade de separação do produto transesterificado e o fato de se mostrarem ativos às temperaturas próximas ao ponto de fulgor do metanol (DABDOUB, 2009).

O óxido de cálcio tem se destacado entre os sólidos básicos como catalisadores heterogêneos na reação de transesterificação, pois além do baixo custo de aquisição, pode ser utilizado em diversos ciclos da produção de biodiesel. Também, o óxido de cálcio pode ser sintetizado a partir de fontes como calcário e hidróxido de cálcio, matérias-primas baratas (BOEY, 2011).

Nesse contexto, a utilização de resíduos naturais para a obtenção de óxido de cálcio pode representar uma solução estratégica para o descarte de resíduos, além de possibilitar a redução dos custos de produção do biodiesel (BOEY, 2011).

1.1 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de óxido de cálcio obtido a partir do resíduo das conchas de ostras e sua avaliação catalítica na produção de biodiesel na reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Realizar um pré-tratamento nas conchas das ostras;
- Modificar termicamente o material a fim de obter óxido de cálcio;
- Caracterizar o catalisador obtido a partir das técnicas de DRX, FRX, FTIR e distribuição do tamanho de partículas;
- Avaliar o tempo de equilíbrio da reação de transesterificação do óleo de girassol com metanol;
- Otimizar as condições reacionais através de um Planejamento Experimental;
- Estudar o reuso do catalisador obtido a partir das conchas das ostras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Biocombustíveis

O esgotamento das fontes de energia não renováveis, como petróleo e o carvão, tem impulsionado novas pesquisas por combustíveis derivados de fontes renováveis de energia. Nesse contexto, surgiram os biocombustíveis que tem como finalidade ajudar a diminuir a emissão de gases de efeito estufa e substituir parcialmente o petróleo (DEMIRBAS, 2009).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, “biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores a combustão ou em outro tipo de geração de energia” (ANP, 2016).

A história do aproveitamento de óleos e gorduras tem início no final do século XIX, quando durante a exposição de Paris em 1900 a companhia francesa Otto demonstrou o funcionamento de um pequeno motor utilizando óleo de amendoim como combustível (KNOTHE, 2006). Porém, somente durante a segunda metade do século XX o interesse por fontes alternativas de energia aumentou devido a problemas no abastecimento de petróleo motivado por crises geopolíticas no Oriente Médio e aumento do preço de produção (SHAY, 1993).

Inicialmente, os óleos vegetais foram usados como combustíveis na sua forma *in natura*, porém devido a sua alta viscosidade, sérios problemas operacionais ocorreram, como obstrução dos filtros de óleo e bicos injetores (RAMOS, 2003). Nesse sentido, a reação de transesterificação representa uma solução para o problema de viscosidade dos óleos vegetais, produzindo monoésteres alquílicos com viscosidade muito próximas ao do diesel de petróleo (SCHUCHARDT, 2001).

O Brasil, por apresentar clima tropical e subtropical, é favorecido com uma gama de matérias primas para a extração de óleo vegetal, como a baga da mamona, polpa de dendê, semente de girassol, caroço de algodão e grãos de soja. Além do clima propício, o país possui aproximadamente 90 milhões de hectares de terras disponíveis para o processo produtivo de oleaginosas (KNOTHE, 2011).

Atualmente, o Brasil é o dos maiores produtores e consumidores mundiais de biodiesel. Em 2014, o Brasil foi o segundo maior consumidor de biodiesel (3,4 milhões de m³), atrás somente dos Estados Unidos (5,3 milhões de m³) (ANP, 2016).

2.2 Produção de Biodiesel

Existem diversos métodos para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais tais como, micro emulsificação, pirólise e transesterificação.

A Petrobrás tem produzido outro tipo de combustível conhecido como H-Bio, obtido a partir de uma mistura de óleos minerais com óleos vegetais (10 a 18%) na presença de hidrogênio. Esse processo tem como principal vantagem a eliminação completa de produtos oxigenados no final da reação, diminuindo o caráter oxidante da mistura e reduz problemas de corrosão no motor (OLIVEIRA, 2007).

Dentre os principais processos de transformação de óleos vegetais em combustível semelhante ao óleo diesel, destaca-se a pirólise, ou craqueamento térmico, que pode ser definida como a conversão de uma substância pela aplicação de energia térmica, na ausência de ar ou oxigênio, em temperaturas superiores a 450°C, podendo o processo ser ou não catalisado. Contudo, os níveis de cinzas, resíduos de carbono e ponto de ignição do biodiesel produzido não são satisfatórios para o uso em motores a diesel (MA; HANNA, 1999).

O óleo de soja é a principal matéria prima para a produção de biodiesel (B100), equivalente a 77,7% do total. A segunda matéria prima mais utilizada é a gordura animal, representando 18,8% do total (ANP, 2016).

Outro processo estudado para a produção de biodiesel é o uso de micro emulsões que pode ser definida como dispersões termicamente estáveis, opticamente isotrópicas e límpidas de óleo vegetal, álcool (metanol ou etanol) e um surfactante (MA; HANNA, 1999). O objetivo desse processo é diminuir a alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais através da adição de solventes orgânicos. No entanto, seu uso a longo prazo leva a formação de depósitos de carbono, combustão incompleta e aumento da viscosidade de óleos lubrificantes.

Outro tipo de reação para a produção de biodiesel é a esterificação que pode ser definida como a reação entre um ácido e um álcool, formando éster mais água. Os ácidos graxos presentes nos óleos vegetais podem ser esterificados por catálise ácida para formar ésteres alquílicos de ácidos graxos (biodiesel) e água. Essa reação é de extrema importância, pois através dela, óleos com elevados teores de ácidos graxos, como óleos de fritura e gordura animal poderiam ser utilizados como matéria prima para a produção de biodiesel (MA; HANNA, 1999).

2.2.1 Girassol

Girassol (*Helianthus annua*), nome botânico *Helianthus* do grego *Helios*, para sol e *annus* para flor, é tradução para uma flor que gira procurando o sol a todo instante.

O girassol é nativo da América do Norte, podendo ser encontrado desde as planícies do Canadá até a América do Sul (TAVARES *et al.*, 2006). No Brasil, a região de maior produção é a Centro-Oeste, com destaque para os estados de Mato Grosso e Goiás (BRASIL, 2006).

A qualidade do óleo é determinada pela quantidade e qualidade dos ácidos graxos insaturados que os compõe. De acordo com a tabela 1, pode verificar o perfil de ácidos graxos do óleo de girassol:

Tabela 1 - Composição do óleo de girassol

ÁCIDOS GRAXOS	TEOR PERCENTUAL (g/100 g)
Mirístico (C14:0)	0,1
Palmítico (C16:0)	5,8-6,6
Palmitoléico (C15:1)	0,1
Esteárico (C18:0)	3,8-5,2
Oléico (C18:1)	16,0-23,8
Linoléico (C18:2)	64,6-71,15
Linolênico (C18:3)	0,1-0,4
Arquítico (C20:0)	0,2-0,4
Gadoléico (C20:1)	0,1-0,3
Behêmico (C22:0)	0,6-0,8
Erúico (C22:1)	-
Lignocérico (C24:0)	0,1
Ácidos graxos saturados	11,6
Ácidos graxos monoinsaturados	23,1
Ácidos graxos poliinsaturados	65,3

Fonte: Embrapa (2016)

O óleo de girassol destaca-se por suas excelentes características físico-químicas, cuja produção está entre as maiores do mundo (CONAB, 2016), apresentando viabilidade técnico ambiental para a produção de biodiesel (SOUZA e FERRARI, 2007).

O óleo de girassol é indicado para a produção de biodiesel devido excelente qualidade do óleo extraído de sua semente. Além disso, o seu cultivo é considerado rústico, ou seja, se adapta facilmente as condições climáticas pouco favoráveis e não requer manejo especializado (SLUSZZ e MACHADO, 2006).

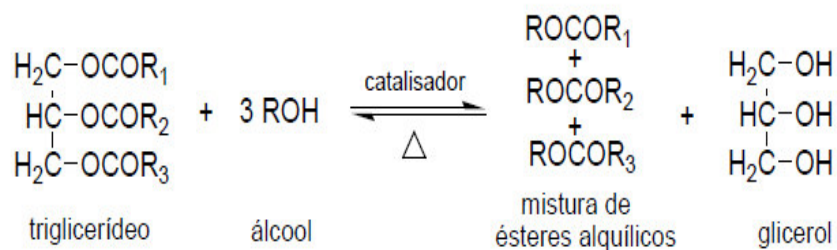
O girassol produz, atualmente, cerca de 1.000 litros de óleo por hectare/ano. O seu uso em rotação, na safrinha, gera uma produção em torno de 61,8 mil toneladas proporcionando mais de 2,5 bilhões de litros de óleo por ano dessa cultura (CONAB, 2016). Entretanto, mesmo com um grande potencial para safrinha, um dos obstáculos a sua utilização é a suscetibilidade a doenças. A planta é hospedeira de 35 microrganismos fito patogênicos, sendo que os principais são os fungos que podem reduzir o rendimento e a qualidade do produto final (GAZOLLA *et al.*, 2012).

A semente de girassol apresenta um alto teor de óleo nos grãos e um maior rendimento por tonelada que outras leguminosas, além disso, a extração do óleo é realizada por simples prensagem. A cultura é apropriada para a pequena propriedade, favorecendo a inclusão do agricultor na sua cadeia produtiva, representando a importância do aspecto social da agricultura (SLUSZZ e MACHADO, 2006).

2.2.2 Reação de Transesterificação

Na reação de transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol. A reação global de transesterificação é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, em que os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os intermediários. Na reação são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Como a reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para deslocar o equilíbrio para o lado dos produtos e aumentar o rendimento dos ésteres (GERIS *et al.*, 2007).

Figura 1 - Reação de transesterificação de um triglicerídeo



Fonte: Costa (2011).

O metanol é geralmente empregado na reação de transesterificação para a produção de biodiesel devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação

espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triglicerídeos em ésteres. Além disso, tem menor custo do que o etanol e pode ser utilizado em pequeno excesso no processo. Entretanto, apresenta algumas desvantagens como é derivado de fontes não renováveis e alta toxicidade (COSTA, 2011).

Porém, sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol torna-se mais atrativo, pois ele pode ser obtido a partir de fontes renováveis e não apresenta preocupações a respeito da toxicidade como o metanol (DERMIBRAS, 2005).

A reação de transesterificação pode ser influenciada por alguns fatores como tipo e quantidade de catalisador, razão molar água/óleo, agitação, velocidade da reação, tempo de reação e temperatura (FREEDMAN *et al.*, 1984).

Um das variáveis de maior impacto sobre o rendimento reacional é a razão molar álcool: triglicerídeo. Estequiometricamente, são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo, produzindo três mols de ésteres e um mol de glicerina. No entanto, para que esse equilíbrio seja deslocado favoravelmente ao sentido de formação dos produtos, o uso do álcool em excesso é necessário. Observa-se que conversões máximas são obtidas com o emprego de razões molares mínimas de 6:1. Por outro lado, razões molares álcool: óleo muito elevadas, interferem na separação entre as fases ésteres e glicerina (MEHER *et al.*, 2006).

O tempo de reação influencia diretamente o rendimento da reação da transesterificação, dependendo das condições adotadas no processo, quando ocorre o aumento do tempo de reação a taxa de conversão em ésteres alquílicos aumenta (BERNADO *et al.*, 2015).

Para que a alcóólise dos óleos vegetais ocorra mais rapidamente tem-se a necessidade do uso de catalisadores. A reação de transesterificação é fortemente influenciada pela quantidade de catalisador, sem ele a reação de transesterificação não ocorre (DEHKORDI e GHASEMI, 2012).

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação podem ser homogêneos ou heterogêneos, sendo o primeiro tipo o mais usado (RAMOS, 2011). A catálise alcalina apresenta condições reacionais mais favoráveis para a produção de biodiesel, como menor temperatura de reação, elevada seletividade e alto percentuais de conversão, além disso pequenas quantidades de catalisadores são empregados na reação (SUAREZ *et al.*, 2007).

2.3 Catalisadores Heterogêneos

Devido a uma série de problemas no uso de catalisadores homogêneos, como maior número de etapas na purificação do produto, saponificação e baixa atividade frente a álcoois de maior massa molar (SUPPES *et al.*, 2004). A aplicação da catálise heterogênea tem sido estudada como alternativa para tornar o processo mais limpo, com melhor eficiência e viabilidade econômica e ambiental (COSTA, 2011).

O uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel tem se destacado, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo da sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a produção de biodiesel. O desempenho desses materiais está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrado nesses materiais (DI SERIO, 2008).

Na reação de transesterificação de óleos vegetais, os catalisadores heterogêneos contribuem com a redução de saponificação indesejável, e ainda permite que a glicerina obtida como subproduto apresente uma melhor qualidade, podendo ser utilizada em produtos farmacêuticos e cosméticos (COSTA, 2011).

2.3.1 Óxidos Metálicos

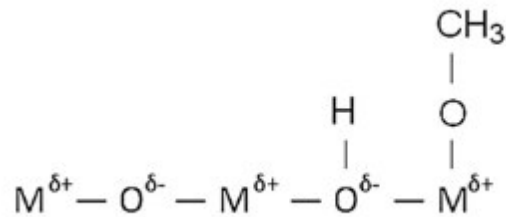
Dentre os catalisadores heterogêneos, os óxidos metálicos têm se destacado devido a método de preparo relativamente simples, além disso, esse tipo de catalisador tem se mostrado bastante promissor na reação de transesterificação para a produção de biodiesel (MACLEOD, 2007).

Os sítios básicos dos óxidos metálicos tem sido objeto de estudo, e acredita-se que estes sejam formados na presença do par iônico $M^{2+} - O^{2-}$ em diferentes estados de coordenação. A força básica dos óxidos e hidróxidos do segundo grupo aumenta com o aumento do período, ou seja, $Mg < Ca < Sr < Ba$. Isto sugere que a atividade dos óxidos metálicos formados por metais alcalinos e metais alcalinos terrosos está relacionada com a sua alcalinidade (DI SERIO, 2008).

A estrutura dos óxidos metálicos é constituída íons metálicos positivos e íons oxigênio negativos que fornecem locais de adsorção (Figura 2). Assim, na metanólise, as

ligações O-H do metanol facilmente se quebram em ânions metóxido e cátions de hidrogênio. Em seguida, os ânions metóxido reagem com moléculas de triglicerídeos para formar os ésteres metílicos dos ácidos graxos correspondentes (ZABETI, 2009).

Figura 2 - Estrutura da superfície de óxidos metálicos



Fonte: ZABETI *et al.* (2009).

O óxido de bário, a base mais forte, apresenta elevada atividade catalítica, no entanto, na prática esse óxido não pode ser utilizado na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, pois ele é solúvel em metanol e forma compostos complexos de elevada toxicidade (YAN *et al.*, 2010).

O óxido de estrôncio apresenta elevada atividade catalítica não é solúvel em metanol, contudo este óxido tem elevada tendência para reagir com o CO₂ e água presente no ar, para formar SrCO₃ e Sr(OH)₂, diminuindo sua atividade catalítica (YAN *et al.*, 2010).

O óxido de magnésio tem a mais fraca força básica entre os óxidos de metais alcalinos terrosos, sendo pouco utilizado na produção de biodiesel. Contudo, segundo Wang e Yang (2006), partículas nanométricas de óxido de magnésio foram usadas na reação de transesterificação do óleo de soja, onde foi obtido rendimento de 99% em 10 minutos de reação sob temperatura de 523 °C e alta pressão de 24 MPa, este resultado mostra que o catalisador apresenta maior atividade em condições de altas pressões e altas temperaturas (ZABETI, 2009; WANG, 2006).

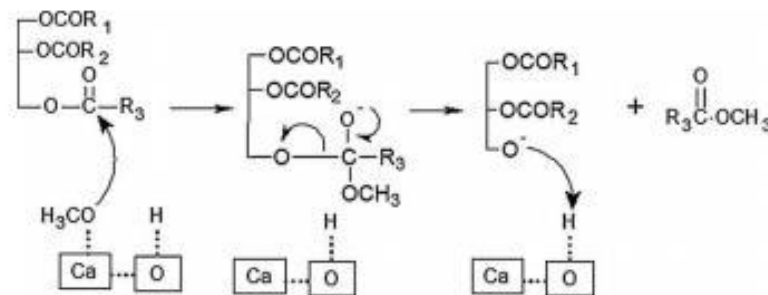
O óxido de cálcio tem atraído muitas atenções como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel, uma vez que possui elevada basicidade, baixa solubilidade em metanol e pode ser obtido a partir de fontes de baixo custo, como calcário e hidróxido de cálcio (ZABETI, 2009).

Granados *et al.* (2007) testaram a utilização de óxido de cálcio na metanólise de óleo de girassol. Após 100 minutos de reação, houve uma conversão de 94% a 60°C e uma

razão molar metanol: óleo de 13:1. Nesse estudo, verificou-se também a que o óxido de cálcio é rapidamente hidratado e carbonatado quando em contato com o ar, envenenando os sítios ativos do catalisador. A fim de evitar a redução da atividade catalítica, o catalisador deve ser sujeito a um tratamento térmico (ZABETI, 2009).

Arzamendi G. *et al.* (2008) estudaram o efeito da calcinação no óxido de cálcio e verificaram que este óxido é o único alcalino terroso que apresenta atividade catalítica mesmo sem ser calcinado. No entanto, quando calcinado durante 12 horas a 500°C, este torna-se praticamente inativo. Esta redução na atividade pode ser atribuída à presença de sítios ativos associados a superfície do óxido de cálcio que desaparecem com a calcinação. Verificou-se também que o óxido de cálcio apresenta elevada seletividade para os produtos intermediários da reação, especialmente monoglicérides.

Figura 3 - Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por CaO



Fonte: Oliveira (2012).

2.3.2 Óxido de cálcio obtido a partir das conchas de ostras

A fim de tornar a reação de transesterificação mais sustentável, muitos trabalhos têm estudado a utilização de resíduos como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel devido ao seu baixo custo e grande abundância (BOEY, 2009).

Os catalisadores heterogêneos provenientes de materiais de origem natural são: resíduos de mexilhões de água doce, carapaça de tartaruga, casca de berbigão, resíduos de casca de caranguejo, casca de ovo e conchas de ostras (SANJAY, 2013).

O termo ostra é comumente utilizado para denominar diversas espécies de moluscos bivalves dos gêneros *Ostrea* e *Crassostrea*, sendo aplicado àquelas espécies que são empregadas em larga escala na alimentação humana.

As conchas das ostras são formadas por queratina, colágeno e elastina, intercaladas por camadas de calcita. Além do cálcio, vários outros elementos podem ser incorporados a estruturas das conchas, dependendo da temperatura e pH da água do meio em que habitam (THORN *et al.*, 1995).

As conchas das ostras consistem em mais de 70% do seu peso e não serve para o consumo humano, resultando em um passivo ambiental considerável. Embora as conchas não sejam resíduos perigosos, sua disposição em grandes quantidades de forma inadequada pode causar impactos ambientais. Porém as conchas das ostras, devido as suas propriedades físico-químicas podem ser fontes de matérias primas para diversos processos, como fonte de óxido de cálcio para a construção civil e catalisadores para a produção de biodiesel (SILVA, 2007).

Segundo a FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*), a produção mundial de ostras foi crescente nos últimos anos, conforme mostrado na Tabela 2. Os principais produtores são China, Japão, Coreia e França.

Tabela 2 - Produção mundial de ostras

Ano	Produção (toneladas)
2014	625 925
2013	553 227
2012	608 295

Fonte: FAO (2013).

2.4 Planejamento Experimental

Na maioria das áreas de pesquisa existe o constante interesse em saber quais variáveis (temperatura, quantidade de catalisador etc.) são importantes nos estudos a ser realizado, assim como a faixa de valores, isto é, os limites superiores e inferiores destas variáveis. Além disso, é necessário identificar quais variáveis afetam o experimento em maior e menor grau, portanto é de fundamental importância no desenvolvimento de alguns processos químicos (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Diante disso, a utilização do planejamento fatorial, aliada a ferramentas estatísticas, torna-se o processo de otimização viável, pois minimiza a quantidade de experimentos (NORIEGA *et al.*, 2005). Assim, antes da execução do experimento, o pesquisador pode

determinar as variáveis que exercem influência no processo, tendo como resultado a redução do tempo, custo operacional, redução de experimentos e melhoria do rendimento (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

O planejamento experimental é umas das técnicas, que atualmente, vem sendo usada em grande escala, tanto na indústria como em laboratórios de pesquisa e desenvolvimento. Por meio desta técnica, pesquisadores podem determinar quais variáveis exercem maior influência em determinado processo e mediante análise destes resultados estratégias podem ser traçadas (MOTGOMERY, 2003).

Para realizar um estudo deste tipo, deve-se escolher as variáveis a serem estudadas e efetuar-se experimentos em diferentes valores destes fatores. O planejamento pode ser representado por K^α , onde α é o número de fatores e K é o número de níveis escolhidos (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Nos planejamentos experimentais onde as variáveis são exploradas em 2 níveis, é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). A atribuição desses sinais aos níveis superiores e inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos e na interpretação dos resultados. Os efeitos obtidos em cada um dos experimentos são avaliados e posteriormente, utilizados para gerar informações a respeito das tendências de cada fator estudado. Os efeitos definidos como a mudança ocorrida na resposta quando se move do nível baixo (-) para o nível mais alto (+) (BARROS NETO *et al.*, 2001).

O planejamento experimental pode ser realizado pelo software *Statistica* e, dentre as várias análises feitas por este programa computacional, os resultados podem ser fornecidos em forma de gráficos, tais como o gráfico de Pareto e de Superfície de Resposta. O gráfico de Pareto apresenta o efeito real das variáveis independentes sobre a variável dependente. Os valores dos efeitos estimados apresentados neste gráfico possibilitam verificar se as variáveis independentes são estatisticamente significativas. O gráfico de Superfície de Resposta fornece uma visualização tridimensional da variação de duas variáveis independentes em relação a variável dependente (FERREIRA, 2007).

O planejamento experimental é uma técnica estatística amplamente utilizada em processos que fazem uso de catalisadores heterogêneos ou homogêneos, e que visam à obtenção de biodiesel por meio da reação de transesterificação ou esterificação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para este estudo foram amostras de óleos de girassol refinado da marca Liza, adquirido em um supermercado local; metanol (99,95 %) adquirido da empresa Vetec; conchas de ostras residuais foram coletadas domesticamente; heptadecanoato de metila com grau de pureza de 99,5 % p/p (SIGMA, EUA) foi utilizado como padrão e gases He, H₂ e Ar sintético de grau analítico (WHITE MARTINS) para as análises cromatográficas.

3.2 Preparação e ativação do catalisador

As conchas das ostras foram lavadas com água destilada (5x) para a remoção da matéria orgânica e moídas em um moinho de bolas cedidos pelo NUTEC até obtenção de um pó fino, e em seguida foram peneiradas e armazenadas em dessecador. O catalisador heterogêneo foi obtido a partir do tratamento térmico do precursor catalítico (conchas das ostras naturais) para obtenção do óxido de cálcio utilizando para isso um forno mufla à 900 °C durante 3 horas com rampa de aquecimento de 30 °C/min. Após a calcinação, as conchas das ostras calcinadas foram pesadas e utilizadas imediatamente nas reações de transesterificação com óleo de girassol refinado e metanol.

3.3 Caracterização do catalisador

Neste trabalho se utilizaram diferentes técnicas analíticas com o objetivo de verificar as propriedades físico-químicas e mostrar as diferenças entre os materiais natural e modificado termicamente.

As análises estudadas foram análise de fluorescência de raios-X (FRX), análise de difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a distribuição do tamanho de partícula.

3.3.1 Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química elementar dos catalisadores heterogêneos foi determinada por Fluorescência de Raios-X. Essa técnica consiste inicialmente em pegar um pedaço retangular de filme recortado, o qual, é posto sobre a parte interna da porta amostra. Em seguida, a amostra em pó dos catalisadores heterogêneos é depositada sobre o filme e é coberta por outro pedaço retangular de filme. Depois, coloca-se a parte externa da porta amostra, encaixando-a com o auxílio de uma peça metálica. Em seguida, o porta amostra é colocado no espectrômetro. O espectrofotômetro utilizado foi da marca Rigaku, modelo ZSX mini-II, operando a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 1,2 mA no tubo acoplado a Pd.

3.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A identificação mineralógica foi feita usando difração de raios-X (DRX) num difratômetro X'Pert Pro MPD em tubo $\text{CuK}\alpha$ cobalto operando a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 40 mA. Para realizar a análise, os materiais foram colocados na cavidade de um suporte utilizado. Os espectros obtidos varreram o intervalo de $10^\circ - 70^\circ$.

3.3.4 Termogravimetria derivada (TG/DTG)

A decomposição térmica da concha das ostras natural foi investigada através de análise termogravimétrica diferencial (TG/DTG), realizada em um analisador Shimadzu TGA-50 operando sob as condições seguintes: fluxo de ar atmosférico, $50 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$; taxa de aquecimento, $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$; temperatura de 25-900 $^\circ\text{C}$.

3.3.5 Espectroscopia de absorção no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR do catalisador foram realizadas utilizando um espectrofotômetro (modelo 8500; Shimadzu), que foi operado no intervalo de $4000-400 \text{ cm}^{-1}$. Uma técnica de KBr padrão foi utilizada para preparar as amostras.

3.3.6 Análise de Tamanho de Partículas

Com o objetivo de quantificar as alterações no tamanho da partícula do material calcinado em relação ao mesmo na sua forma natural, o catalisador obtido a partir das conchas das ostras teve sua distribuição de partículas determinado com o equipamento Mastersizer Particle Analyzer – Hidro 2000 UM, usando álcool isopropílico como dissolvente.

3.4 Planejamento Fatorial 3² com o ponto central em triplicata

Foi realizado um planejamento com 2 variáveis (N=2) e consequentemente, 12 experimentos com a finalidade de selecionar variáveis que influenciam, de forma mais significativa o processo de obtenção de biodiesel. As variáveis independentes selecionadas foram razão óleo: álcool e quantidade de catalisador, obtendo-se como variável dependente o rendimento mássico do biodiesel de girassol. A matriz experimental (Tabela 3) serviu para direcionar a aplicação do experimento.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial da reação de transesterificação com o resíduo de ostra calcinado a 900 °C/3h

Variáveis	Símbolos e Unidades	Variáveis Codificadas		
		-1	0	1
Razão Molar Óleo: metanol	X_{RM} (mol:mol)	1:6	1:9	1:12
Quantidade de Calisador	X_{CAT} (p/p)	1	2	3

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Com os resultados obtidos pelo planejamento, efetuou-se a análise da influência dos parâmetros em função de suas respostas. Para isso, determinou-se parâmetros que apresentam influência estatística por meio do diagrama de Pareto e análise de variância (ANOVA) no intervalo de 95 % de confiança.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a influência das variáveis independentes no sistema. Posteriormente, através do teste F, foi avaliada a significância dos coeficientes de regressão, sendo obtido um modelo matemático, estatisticamente válido, utilizado para prever o rendimento mássico do biodiesel. Através do

modelo matemático, foi plotado um gráfico de superfície de resposta obtido para definir as faixas ótimas operacionais de cada variável.

3.4.1 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Os dados experimentais obtidos foram analisados por meio da metodologia de superfície de resposta (MSR) com a finalidade de maximizar as variáveis independentes. A superfície de resposta foi construída a partir da equação de regressão, em que X_1 , X_2 e X_3 são classificadas como variáveis referentes aos fatores B_0 , B_1 , B_2 e B_3 , que são variáveis que discriminam os efeitos lineares dos fatores, B_{11} , B_{22} e B_{33} , são variáveis que discriminam os efeitos quadráticos e B_{12} , B_{13} e B_{14} são variáveis que discriminam os efeitos das interações duas a duas como mostrado na equação 1:

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^2 B_i X_i + \sum_{i=1}^2 B_{ii} X_{ii}^2 + \sum \sum_{i < j=1}^2 B_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

A equação polinomial foi avaliada conforme os coeficientes de regressão pelo teste F com 95% de confiança.

A fim de se avaliar as variáveis que influenciam no processo de produção de biodiesel foi utilizado um planejamento fatorial apresentado na Tabela 3. A matriz do planejamento experimental foi o fatorial 3^2 com o ponto central em triplicata, resultando em 12 experimentos. Utilizaram-se como variáveis independentes a razão molar (X_{MR}) e a quantidade de catalisador (X_{CAT}) e como variável dependente e resposta o teor dos ésteres metílicos (Y_{FAME}).

3.5 Reação de Transesterificação

A reação de transesterificação foi realizada em um balão de fundo redondo com três entradas, equipado com condensador e agitador magnético. Inicialmente, no balão foram adicionados 30 mL de óleo de girassol e metanol e posteriormente, o catalisador previamente ativado. A relação mássica de óleo pesada e massa de catalisador e a razão molar estão descritas no planejamento fatorial (Tabela 3). Após o término da reação de transesterificação, o catalisador foi separado por filtração à vácuo, e a mistura reacional foi colocada em funil de

decantação para a separação das fases (ésteres metílicos e glicerina). Em seguida, o metanol em excesso foi removido da fase éster utilizando um destilador Kugelrohr a uma temperatura de 65 °C por 30 minutos. A conversão do óleo de girassol em ésteres metílicos foi determinada por cromatografia gasosa (CG/FID), conforme descrito na norma padrão adotada pela ANP (EN 14103).

3.6 Quantificação do Biodiesel

O teor de biodiesel foi determinado de acordo com o procedimento descrito na norma EN 14103. As análises foram feitas utilizando um cromatógrafo de gás Varian 450-GC equipado com uma coluna capilar CP-WAX 52CB (30 m × 0.25 mm × 0.05 µm) e um detector de ionização de chama (FID). Para a preparação da amostra, 250 mg da fase éster foi adicionada à 5 ml de uma solução de heptadecanoato metila em heptano, na concentração de 10 mgL⁻¹, que serve como padrão interno. 1 µL da mistura foi injetado na cromatógrafo e teor de ésteres metílicos de ácidos gordos foi então calculado como descrito na equação (2).

$$Y_{FAME} \left(\% \frac{p}{p} \right) = \left[\frac{\sum A_t - A_{pi}}{A_{pi}} \right] \frac{C_{pi} \cdot V_{pi} \cdot 100}{W} \quad (2)$$

3.7 Reuso do catalisador

Para os testes de reuso, o catalisador obtido a partir da farinha das conchas das ostras foi separado do meio reacional por filtração à vácuo e pesado. Ao final da reação de transesterificação, o catalisador foi submetido ao novo ciclo de reações nas mesmas condições utilizadas previamente. A condição experimental escolhida foi o melhor resultado do planejamento experimental e os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do catalisador

4.1.1 Análise de fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 4 são apresentadas as composições elementares das amostras de conchas de ostras natural e modificada termicamente, obtida por análise de fluorescência de raios-X. As análises revelam uma elevada quantidade de cálcio 95 % em peso na concha de ostra natural. Após o tratamento térmico, a porcentagem de cálcio aumenta para 96 % em peso. Além disso, nota-se a presença de quantidades menores de outros elementos, como Na, Fe, Si, S, Sr, K, Ag e Cl, que podem ser considerados como impurezas. O elevado teor de cálcio presente nas conchas das ostras sugere que este material é um promissor para a produção de biodiesel (BOEY *et al.*, 2012).

Tabela 5 - Composição química (% p/p) das conchas das ostras

Materiais	Elementos (% p/p)								
	Ca	Na	Fe	Si	S	Sr	K	Ag	Cl
Ostra natural	95	2.3	1.4	0.8	0.2	0.1	0.1	0.08	0.05
Ostra calcinada	96	1.3	0.7	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.4

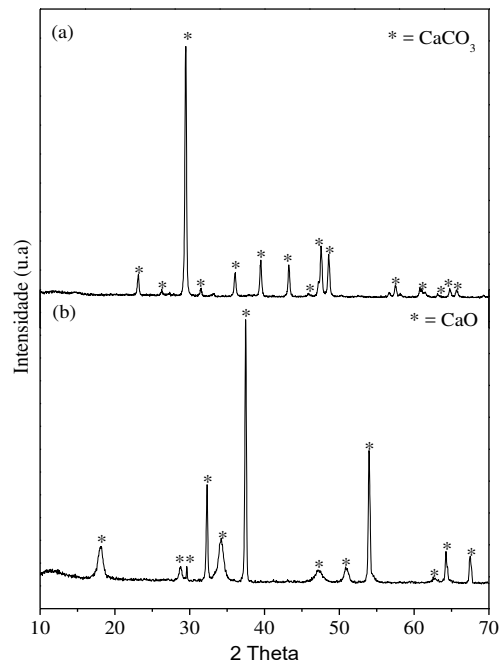
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

4.1.2 Análise de difração de raios-X

A Figura 4 mostra os padrões de DRX para as conchas de ostras natural e calcinadas usadas neste trabalho.

O padrão de do resíduo das conchas das ostras natural foram identificados picos característicos de calcita (CaCO_3), em $2\theta = 23, 26, 29, 31, 36, 39, 43, 46, 47, 48, 57, 60, 63$ e 64 o que está de acordo com o padrão de DRX correspondente ao CaCO_3 , possuindo estrutura romboédrica (01-085-1108 código de referência do cartão ICSD). O DRX do resíduo da concha da ostra calcinada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$, apresenta picos correspondentes ao CaO (18, 28, 29, 32, 34, 40, 47, 50, 54, 62, 64 e 67), em cordância com dados do padrão de DRX do CaO , apresentando estrutura cristalina do tipo cúbica (código 00-044-1481 referência de cartão ICSD). Esses resultados revelam que a temperatura utilizada no processo térmico foi eficiente na mudança de fases do catalisador.

Figura 4 - Curvas de DRX para as conchas das ostras natural (a) e calcinada (b)



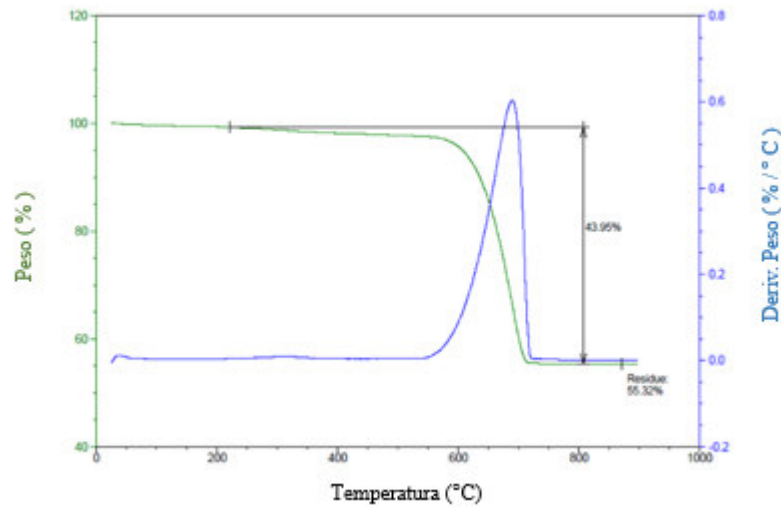
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG / DTG)

A Figura 5 mostra os resultados da análise termogravimétrica da concha de ostra natural, onde as curvas de TG/DTG apresentam dois eventos de perdas de massa.

No primeiro evento observa-se a perda de massa de 4 % entre 0-210 °C, que é atribuída à perda de água fisicamente adsorvida na superfície do material, referentes as ligações de hidrogênio. O segundo evento, entre 550-750 °C, é atribuído à perda de massa (43,95 %), está associado com a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) e a formação de óxido de cálcio (CaO).

Figura 5 - Curva de TG/DTG para a concha da ostra natural

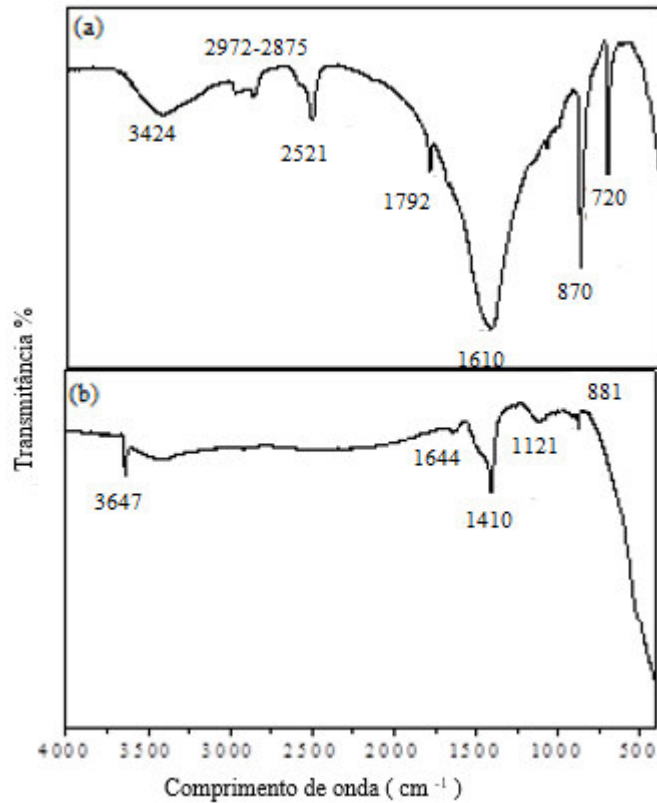


Fonte: Elaborado pela autora (2016).

4.1.4 Transformada de Fourier análise espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Na Figura 1 (a) e (b) mostra os espectros de FTIR para a concha da ostra natural e calcinada a 900 °C/3h. O FTIR do resíduo da concha da ostra natural mostrada na Figura 6 (a) verificou-se a presença de bandas em 3424 cm^{-1} (-OH), o aparecimento de três bandas características de $-\text{CO}_3^{-2}$ do material estudado em 1792 cm^{-1} , 1410, 870 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , e o aparecimento de três bandas em 2972 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} e 2521 cm^{-1} correspondente a $-\text{CH}_2$. Após o tratamento térmico, o resíduo da concha da ostra calcinado a 900 °C/3h mostrado na Figura 1 (b) houve o aparecimento do grupo em 3647 cm^{-1} de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 1644 cm^{-1} (grupo $-\text{CH}_3$), e as três bandas que estão associadas CO_3^{-2} em 1410 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} , 881 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} .

Figura 6 - Curvas de FTIR para a concha da ostra natural (a) e calcinada (b)



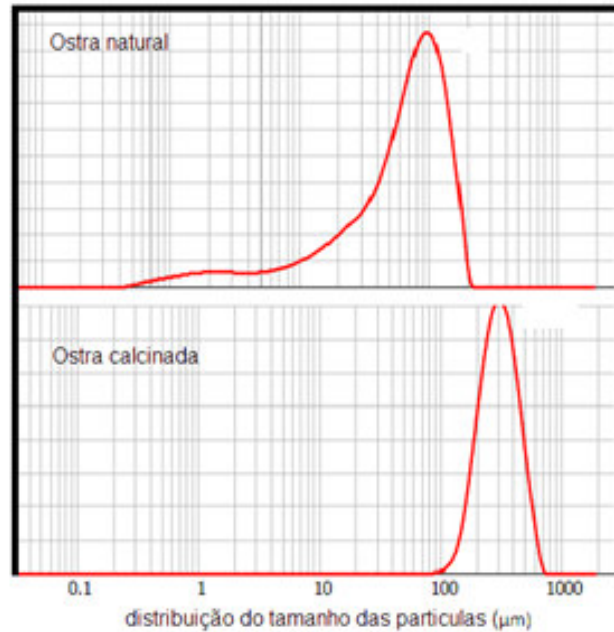
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

4.1.5 Análise de Tamanho de Partícula

O tamanho das partículas foi estimado por média estatística e pode ser acompanhado através da distribuição granulométrica exibida na Figura 7, tanto para o material natural, como também para o calcinado.

Os dados referentes a análise de distribuição do tamanho de partícula das conchas das ostras natural e calcinada mostram que com o tratamento térmico houve um aumento de diâmetro da população de finos (D10%) de 176,21 μm para 228,71 μm e acentuadas reduções de D50% (de 534,24 para 426,61 μm) e D90% (de 1068,12 para 751,08 μm), respectivamente, ostra natural e calcinada. O diâmetro médio das partículas reduziu-se em aproximadamente 21%.

Figura 7 - Distribuição do tamanho de partículas das conchas das ostras



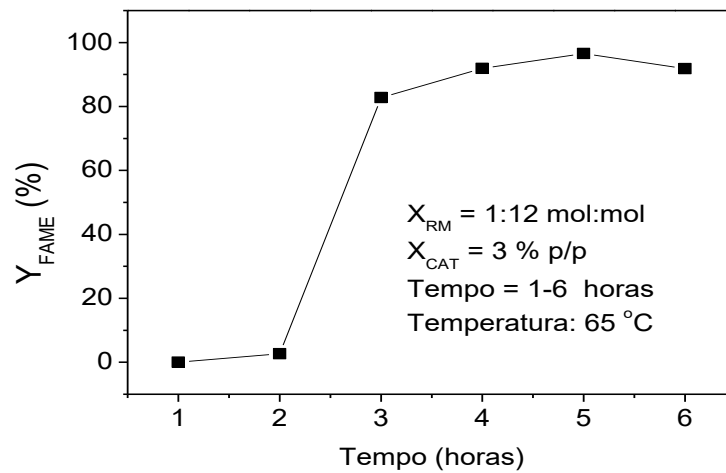
Fonte: Elaborado pela autora (2016).

4.2 Análise Experimental

4.2.1 Avaliação do tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio para a reação de transesterificação utilizando o resíduo das conchas das ostras foi determinado processando a reação durante 6 horas. Os resultados (Figura 8) mostram que a conversão aumenta à medida que aumenta o tempo reacional até 5 horas, e em seguida, tende a diminuir a partir de 6 horas. A conversão máxima obtida em 5 horas, correspondendo a 96.58 p/p %.

Figura 8 - Efeito do tempo na reação de transesterificação para produção de ésteres metílicos



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

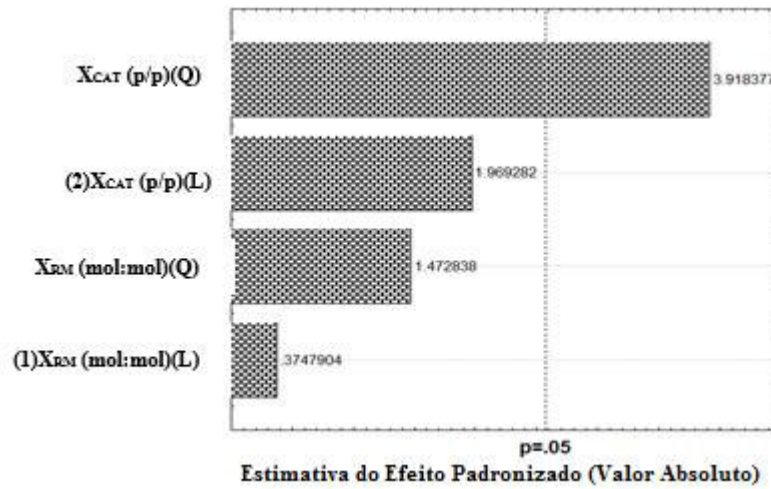
4.2.2 Planejamento Experimental

Um conjunto de experimentos foram realizados com o objetivo de se determinar a influência das variáveis X_{RM} e X_{CAT} na reação de transesterificação para a produção de biodiesel. As variáveis foram pré-estabelecidas com o intuito de se obter uma condição reacional ótima para o catalisador estudado. Os experimentos foram realizados de acordo com a matriz dos modelos experimentais 3** (K-P) Box-Behnken com um ponto central em triplicata.

No gráfico 1 encontra-se apresentado o gráfico de Pareto referente ao modelo empírico proposto para a farinha da concha das ostras obtido a partir da análise estatística dos dados experimentais resultantes da transesterificação do óleo de girassol com metanol. A análise do gráfico de Pareto revelou que as variáveis razão molar óleo: metanol e quantidade de catalisador foram estatisticamente significativas para a reação com 95 % de confiança.

Conforme foi observado no gráfico 1, a variável de maior influência na reação de transesterificação metílica foi a quantidade de catalisador, a qual apresentou efeito positivo sobre a produção de biodiesel, isto é, quanto maior a quantidade de catalisador, mais elevado é o valor desta variável dependente. Verificou-se que a razão molar também apresentou efeito positivo na reação.

Figura 9- Gráfico de Pareto para o modelo das concha das ostras



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

Com base nos resultados da análise dos efeitos das variáveis independentes na reação de transesterificação, realizou-se a análise de regressão para a obtenção de um modelo que represente o comportamento dos resultados experimentais. No modelo foram considerados apenas as variáveis que apresentassem efeito estatístico significativo com no mínimo 95 % de confiança.

Assim o modelo codificado obtido pela análise de regressão que relaciona o percentual de éster (Y_{FAME}) com as variáveis independentes encontra-se descrito abaixo.

$$Y_{FAME} = 99,01 + 0,47X_{RM} - 3,01X_{RM}^2 + 2,51X_{CAT} - 8,01X_{CAT}^2 \quad (3)$$

Visando avaliar a adequação destes modelos aos resultados experimentais obtidos realizou-se uma análise de variância (ANOVA) para o modelo das conchas das ostras, as quais se encontra apresentada na tabela 6.

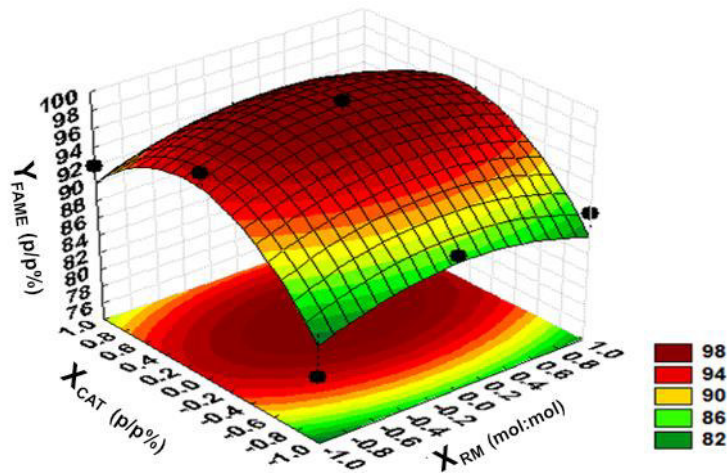
Box *et al.* (1978) afirmou que para uma regressão seja preditiva e estatisticamente significativa, o valor de F_{cal} dever ser superior, no mínimo, ao valor de F_{tab} cerca de 4 a 5 vezes. Portanto, conforme a análise dos resultados obtidos na tabela 6, verificou-se que o F_{cal} foi 7 vezes maior que o F_{tab} , satisfazendo assim esse critério.

Tabela 6 - ANOVA para o modelo empírico das conchas das ostras

	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Fcal
Regressão	273.85223	4	68.46305	35.02
Resíduos	9.77317	5	1.954634	
Total	283.6254	9		

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

O gráfico de superfície de resposta foi utilizado com a finalidade de otimizar o processo, definindo as condições mais adequadas de maximização, permitindo a visualização tridimensional das variáveis sobre o rendimento mássico do biodiesel obtido a partir das conchas de ostras. Para a construção do gráfico de superfície de respostas foi utilizado os coeficientes de regressão, conforme a Tabela 6.

Figura 10 - Superfície de resposta para o modelo

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A Figura 9 apresenta o rendimento (eixo Z) em função da razão óleo: metanol (eixo X) e da quantidade de catalisador (eixo Y). Foi observado que a faixa estudada de X_{CAT} (1-3 wt.%) está relacionada com a conversão do produto final de Y_{FAME} (wt.%). O aspecto não linear da superfície de resposta expõe o forte efeito das interações. Foi observado que os maiores teores de ésteres são obtidos no ponto central da interação óleo: metanol e quantidade de catalisador.

A conversão máxima obtida foi de $99,99 \pm 0,04$ p/p % de ésteres metílicos, obtida no ponto central do planejamento fatorial, nas seguintes condições reacionais: X_{MR} de 1:09, X_{CAT} de 2 wt.%, temperatura de 65°C e tempo de 5 horas conforme apresentado na tabela 7. Os resultados obtidos neste trabalho são compatíveis com os alcançados com outros materiais derivados de fontes naturais para a produção de óxido de cálcio, como casca de ovo no trabalho de Correia *et al.*, [2014] com o qual obteve-se uma conversão de 97,75% em ésteres metílicos. No trabalho de Buasri *et al.*, [2014] com um catalisador obtido de conchas de ostras foi alcançado uma conversão de 93% em ésteres metílicos.

Tabela 7 - Matriz do planejamento fatorial da reação de transesterificação com a ostra calcinada a $900^{\circ}\text{C}/3\text{h}$

Experimento	Variáveis codificadas		Variáveis reais			Conversão
	X_{RM}	X_{CAT}	X_{RM}	X_{CAT}	X_{TIME}	Y_{FAME} (% p/p)
1	-1	-1	1:6	1	5	$81,51 \pm 0,01$
2	1	-1	1:6	2	5	$97,15 \pm 0,07$
3	-1	1	1:6	3	5	$91,86 \pm 0,30$
4	1	1	1:9	1	5	$89,29 \pm 0,02$
5	0	0	1:9	2	5	$99,99 \pm 0,04$
6	1	0	1:9	3	5	$90,76 \pm 0,13$
7	-1	0	1:12	1	5	$88,61 \pm 0,02$
8	1	0	1:12	2	5	$92,91 \pm 0,02$
9	0	-1	1:12	3	5	$91,87 \pm 0,20$
10	0	0	1:9	2	5	$99,97 \pm 0,05$
11	0	0	1:9	2	5	$99,95 \pm 0,01$
12	0	0	1:9	2	5	$99,91 \pm 0,02$

Fonte: Elaborado pela autora (2016).

As conversões obtidas para o planejamento das conchas de ostras mostram que, para concentrações baixas de catalisador (1 %) , a conversão de biodiesel diminuiu. Isto mostra que o a variável X_{CAT} tem um efeito positivo sobre a reação de transesterificação. Contudo quando a quantidade de catalisador foi aumentada para 3 %, a conversão em ésteres metílicos

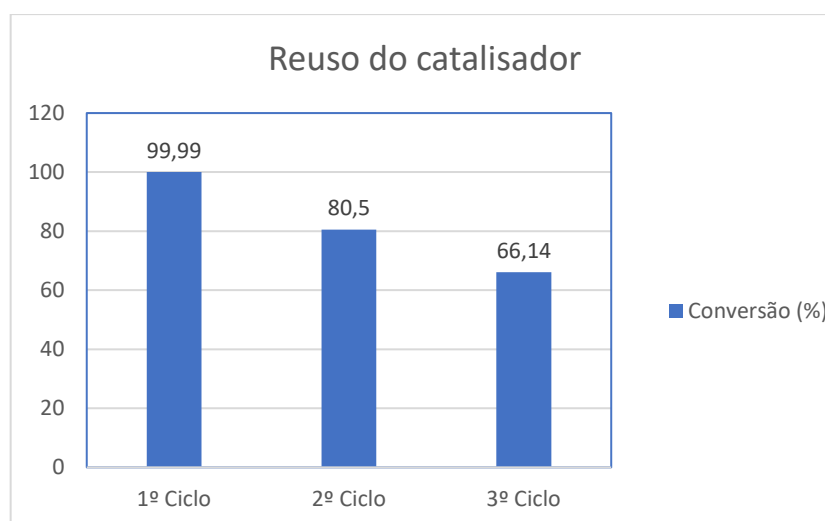
diminuiu. Isto deve-se ao fato de que o aumento da concentração de catalisador implica em um maior número de sítios básicos ativos na reação de transesterificação, o que resulta em uma saturação do meio, diminuindo a conversão.

A transesterificação é uma reação que pode ser realizada por adição de excesso de metanol, o qual desloca o equilíbrio da reação química para a formação de ésteres de metílicos, e aumento da taxa de conversão. No entanto, quando se aumentou a razão óleo:metanol para 1:12, a utilização de grandes volumes de álcool metílico dificultou o processo de separação entre as fases formadas, aumentando a sua miscibilidade e promovendo o deslocamento de equilíbrio da reação na direção oposta, favorecendo a formação de mono-, di-, e triglicerídeos, diminuindo assim a produção de ésteres metílicos.

4.3 Reuso do catalisador

Os testes de reuso do catalisador foram realizados nas condições reacionais obtidas no ponto central do planejamento experimental, ou seja, no ponto de maior conversão em ésteres metílicos. O catalisador não sofreu nenhuma modificação entre os ciclos, sendo apenas secado e pesado para a reação seguinte. O gráfico abaixo apresenta as conversões obtidas nas reações de reuso do catalisador.

Figura 11- Conversão para os testes de reuso do catalisador obtido a partir das conchas das ostras



Fonte: Elaborado pela autora (2016).

A capacidade de reuso do catalisador foi avaliada em três ciclos de reações. Através dos resultados, pode-se observar que a conversão da reação sofreu uma redução com a reutilização do catalisador, sendo que no terceiro ciclo a massa de catalisador recuperada foi insuficiente para a continuação dos testes. Esses resultados sugerem que provavelmente possa estar ocorrendo uma solubilização do catalisador obtido a partir das conchas das ostras no meio reacional com a reutilização.

Segundo Granado *et al.* (2007) utilizando óxido de cálcio na reação de transesterificação com óleo de girassol, verificou-se que o catalisador sofre desativação nos testes devido a lixiviação do óxido de cálcio no meio reacional. A atividade catalítica é resultado de uma contribuição homogênea e heterogênea, ou seja, parte da reação ocorre nos sítios básicos do catalisador e outra parte ocorre devido a dissolução do CaO no metanol, causando a lixiviação do material no meio reacional.

5 CONCLUSÃO

O resíduo da farinha das conchas das ostras utilizado como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel, mostrou-se promissor na reação de transesterificação do óleo de girassol refinado com metanol. O tratamento térmico do resíduo da concha da ostra a 900 °C produz pequenas partículas de CaO, as quais são responsáveis pela atividade catalítica de produção do biodiesel, isso foi comprovado pelas análises de DRX, TG/DTG, FTIR e pela análise de distribuição do tamanho das partículas.

Com a realização do planejamento fatorial, foi possível verificar a influência das variáveis razão óleo: metanol e quantidade de catalisador nas reações de transesterificação do óleo de girassol com metanol. Os parâmetros da reação de transesterificação foram otimizados com o uso de um planejamento fatorial e o melhor resultado obtido nas condições reacionais estudados, conforme o planejamento fatorial já descrito, foi de X_{RM} (1:9), X_{CAT} (2 wt. %), X_{TEMPO} (5 h) e temperatura (65°C), com a produção de Y_{FAME} (99,99 ± 0,04 wt. %). Com os resultados obtidos, constatou-se a influência positiva das duas variáveis, sendo a variável quantidade de catalisador de efeito mais significativo na conversão em ésteres metílicos.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar a lixiviação do catalisador obtido a partir das conchas das ostras na reação de transesterificação com metanol.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO.** Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 13 out. 2016.
- ARZAMENDI, G. et al. Alkaline and alkaline-earth metals compounds as catalysts for the methanolysis of sunflower oil. **Catalysis Today**, Pamplona, v. 133, n. 1, p.305-313, jun. 2008.
- BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** 2. ed. Campinas: Unicamp, 2001.
- BERNARDO, J.S.; OLIVEIRA JUNIOR, W. P.; FAGUNDES, F. P. Otimização das variáveis reacionais no processo de obtenção do biodiesel de soja. **Revista Tecnologia & Informação**, Natal, v. 1, n. 2, p.7-17, fev. 2015.
- BOEY, P.L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, Malaysia, v. 100, n. 24, p.6362-6368, dez. 2009.
- _____. et al. A new heterogeneous acid catalyst for esterification: Optimization using response surface methodology. **Energy Conversion and Management**, Malaysia, v. 65, n. 1, p.392-396, out. 2012.
- BOX, G. E. P; G. W.; HUNTER, J.S. **Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building.** Usa: Hardcover, 1978.
- BUASRI, A. et al. **Oyster and Pyramidella Shells as Heterogeneous Catalysts for the Microwave-Assisted Biodiesel Production from Jatropha curcas Oil.** **Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 2015, p.1-7, 2015. Hindawi Publishing Corporation.
- CALADO, V. MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica.** Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2003, 260p.
- CANACKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, Turkey, v. 18, n. 1, p.183-190, 18 jan. 2007.
- CONAB - **Companhia Nacional de Abastecimento.** Disponível em <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=&Pagina_objcmsconteudos=2#A_objcmsconteudos>. Acesso em: 21 de nov 2016.
- CORREIA, L. M et al. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, Fortaleza, n. 151, p.207-213, out. 2014.
- COSTA, P. P. K. G. **Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel.** Brasília: Embrapa, 2011.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPINII, M. A. Biodiesel: a critical overview on the current status and perspectives at the academy and industry. **Química Nova**, São Paulo, v. 3, n. 32, p.776-792, 31 mar. 2009.

DEHKORDI, A. M.; GHASEMI, M. Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts. **Fuel Processing Technology**, Iran, v. 97, n. 1, p.45-51, fev. 2012.

DEMIRBAS, A. **Energy Conversion and Management**. 2009, [S.l: s.n.], 2009. p.14 –34.

_____. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, Turkey, v. 30, n. 2, p.219-230, jan. 2005.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L. SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy and Fuel**, vol. 22, p. 207-217, 2008.

EN 14103: **Fat and oil derivatives- Fatty Acid Methyl Esters (FAME)-Determination the ester and linoleic acids methyl ester contents**, Switzerland, 2003.

FAO, **Food and Agriculture Organization Of The United Nations**. 2011. Disponível em <<http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>>, acesso em 26 nov de 2016.

FERREIRA, C. V. **Otimização do processo de produção de biodiesel a partir de óleos de mamona e algodão**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2007.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of The American Oil Chemists Society**, Peoria, v. 61, n. 10, p.1638-1643, out. 1984.

_____.; BUTTERFIELD, Royden O.; PRYDE, Everett H.. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of The American Oil Chemists' Society**, Peoria, v. 63, n. 1, p.1375-1380, 17 out. 1985.

GAZZOLA, A. **A CULTURA DO GIRASSOL**. 2012. 69 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Agrônômica, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja - reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química Nova**, Salvador, v. 30, n. 5, p.1369-1373, maio 2007.

KNOTHE, G. et al. **Manual de Biodiesel**. Illinois: Edgard Blücher, 2006.

_____. Will biodiesel derived from algal oils live up to its promise? A fuel property assessment. **Lipid Technology**, [s.l.], v. 23, n. 11, p.247-249, nov. 2011. Wiley-Blackwell.

_____. Perspectivas históricas dos combustíveis baseados em óleos vegetais. **Revista A&G**, v. 47, n. 2, 2001.

LOTERO, E. et al. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 44, n. 14, p.5353-5363, jul. 2005. American Chemical Society (ACS).

MA, F.; HANNA, MA. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, Lincoln, v. 70, p.1-15, out. 1999.

MACLEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WIOSLN, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 135, p. 63-70, 2008.

MEHER, L.C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S.n.. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, India, v. 10, n. 3, p.248-268, jun. 2006.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**, 3^a ed., New York: John Wiley and Sons, 1991, 450p.

National Biodiesel Board. In: **Anais do Congresso Internacional de Biocombustíveis Líquidos**. Instituto de Tecnologia do Paraná; Secretaria de Estado da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior; Curitiba, PR, 19 a 22 de julho, 1998; p. 42.

NORIEGA, P. et al. Avaliação por análise fatorial das condições da extração do 4-nerolidilcatecol de *Pothomorphe umbellata* (L). *Miq. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, São Paulo, v. 41, n. 2, p.1-9, jun. 2005.

OLIVEIRA, D. S. et al. Análise das Propriedades Físico-Químicas do Biodiesel de Girassol e do Ecodiesel nas Proporções B2 .5, B7. 5, B10, B25, B50 E B75. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESE, 1., 2006, Brasília. **Anais... . Natal**, 2006. p. 196 - 200.

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, Paraná, v. 31, n. 1, p.28-37, dez. 2003.

_____ et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Tecnologias de Produção de Biodiesel**, Curitiba, v. 3, n. 5, p.385-405, out. 2011.

SANJAY, B. Non-conventional seed oils as potential feedstocks for future biodiesel industries: a brief review. **Research Journal of Chemical Sciences**, India, v. 3, n. 5, p.99-103, jan. 2013.

SANTOS, F. N. R.; JESUS, E. S.; PEREIRA, A. N.; COGAN, S. A Teoria das restrições numa análise preliminar do mercado de biodiesel do Brasil com ênfase nas oleaginosas. *Custos e @gronegocio on line*, v.4, n.3, 2008.

SCHUCHARDT, Ulf; RIBEIRO, Marcelo L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? **Química Nova**, Campinas, v. 24, n. 2, p.247-251, 8 maio 2000.

SILVA, D.; DEBACHER, N. A. Caracterização físico-química e microestrutural de conchas de moluscos bivalves provenientes de cultivos da região litorânea da ilha de santa catarina. **Química Nova**, Florianópolis, v. 5, n. 33, p.1053-1058, 3 maio 2010.

SILVA, C. C.; SILVA, J. C. **Cultivo de Ostras**. Rio de Janeiro: Redetec Rede de Tecnologia do Rio de Janeiro, 2007.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities. **Biomass and Bioenergy**, Washington, v. 4, n. 4, p.57-67, 31 out. 1992.

SOUZA, W. L.; FERRARI, R. A. Comparação físico-química de biodiesel de óleo de girassol lavado e destilado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos: Desenvolvimentos em Tecnologia de Alimentos**, Ponta Grossa, v. 1, n. 1, p.24-29, dez. 2007.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Brasília, v. 3, n. 30, p.667-676, 26 mar. 2007.

_____. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Brasília, v. 30, n. 3, p.667-676, mar. 2007.

SUPPES, G. J. et al. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Columbia, v. 257, n. 2, p.213-223, jan. 2004.

THORN, K.; CERRATO, R. M.; RIVERS, M. L. Elemental Distributions in Marine Bivalve Shells as Measured by Synchrotron X-Ray Fluorescence. **Biol. Bull**, Chicago, v. 188, n. 1, p.57-67, mar. 19.

XLIV CONGRESSO DA SOBER, 2006, Fortaleza. **Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar**. Porto Alegre: Sober, 2006.

YAN, S. et al. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. **Topics in Catalysis**, Detroit, v. 53, n. 11, p.721-736, abr. 2010.

WANG, L.; YANG, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. **Fuel**, Beijing, v. 86, n. 3, p.328-333, jul. 2006.

ZABETI, M.; DAUD, W. M. A. W.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, Malaysia, v. 90, n. 6, p.770-777, abr. 2009.