

PRODUÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO UM CATALISADOR HETEROGÊNEO OBTIDO A PARTIR DO RESÍDUO DA FARINHA DA CONCHA DA OSTRA

C.D. PAULA¹, C.C.L. LOPES¹, L.M. CORREIA¹, R.S. VIEIRA^{1*}

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química.

*E-mail para contato: rodrigo@gpsa.ufc.br

RESUMO- O resíduo da farinha das conchas das ostras foi utilizado como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel. O mesmo foi modificado termicamente a 900 °C/3h a 30 °C/min para obter óxido de cálcio que desempenha atividade catalítica na reação de transesterificação com metanol. O material foi caracterizado pelas técnicas de DRX, FRX, distribuição do tamanho das partículas, análise termogravimétrica TGA/DTG e FTIR. A composição química dos ácidos graxos do óleo de girassol e o biodiesel produzido foram quantificados pela análise de CG/FID, os mesmos foram caracterizados de acordo com a Norma EN 14214 (índice de acidez, massa específica a 20 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água, e teores de cálcio e magnésio para estudar a lixiviação do catalisador heterogêneo. O objetivo deste trabalho é um obter um catalisador natural de fácil acessibilidade e baixo custo. As condições reacionais foram otimizadas, utilizando um planejamento fatorial com 11 experimentos. Os parâmetros otimizados da reação de transesterificação são: X_{RM} (1:9 mol:mol), X_{CAT} (2g /100g), X_{TEMPO} (5h), temperatura de 65 °C, obtendo-se uma produção de 99.99 ± 0.04 em ésteres metílicos.

Palavras-Chave: biodiesel, resíduo da farinha da ostra e CaO.

1. INTRODUÇÃO

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. Dentre eles destaca-se o biodiesel, que pode ser definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de cadeia longa, derivados de matéria prima renováveis como óleos vegetais e gorduras animais (Demirbas, 2009). O seu uso apresenta algumas vantagens, como: é um combustível não fóssil, renovável, podendo substituir total ou parcialmente o diesel de petróleo em motores de ciclo diesel, sem a necessidade de qualquer adaptação (Pinto *et al*, 2005). O processo mais comumente usados para a produção de biodiesel é a reação de transesterificação, que consiste na reação de um óleo



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

vegetal ou gordura animal com um álcool na presença de um catalisador, formando glicerol e éster (Meher, 2006). Na reação de transesterificação pode-se fazer uso da catálise homogênea ou heterogênea. Embora a catálise homogênea produza conversões elevadas em tempos relativamente curtos, a sua utilização na reação de transesterificação com óleos vegetais resulta na formação de sabão, que é uma reação paralela indesejável (Al-Widyan, 2002). Além disso, os catalisadores homogêneos não podem ser reutilizados e o seu processo de separação são mais complicados, elevando os custos (Pinto, 2005). A produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos apresenta diversas vantagens, como a redução dos custos ao permitir a reutilização do catalisador, além de eliminar as etapas de lavagens presente na catálise homogênea (Gomes, 2008).

Os catalisadores heterogêneos sólidos têm se mostrados eficientes para a produção de biodiesel, dentre eles destaca-se o óxido de cálcio, sendo um dos catalisadores heterogêneos mais relatados na literatura para a produção de biodiesel. O óxido de cálcio apresenta algumas vantagens, como elevada basicidade, baixa solubilidade em metanol, baixo custo, elevada atividade catalítica frente as condições reacionais moderadas (razão molar, quantidade de catalisador, temperatura, tempo, velocidade de agitação e reutilização em diversos ciclos reacionais) (Zabeti *et al.*, 2009; Boey *et al.*, 2009). Recentemente, o CaO derivados de fontes naturais, como casca de ovo (Correia *et al.*, 2014) e de moluscos (Viriy-empikul *et al.* 2010, 2012) têm sido usados como catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, devido ao seu baixo custo e atoxicidade.

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de CaO obtidos a partir do resíduo da farinha da concha da ostra, onde foi tratada e modificada termicamente, e sua avaliação catalítica na produção de biodiesel na reação de transesterificação com metanol. O catalisador natural e calcinado a 900 °C/3h foram caracterizados pelas técnicas de análise de fluorescência de raios-X (FRX), análise de difração de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX), distribuição do tamanho das partículas (TP), análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A produção de biodiesel foi estudada com aplicação de um planejamento fatorial com o propósito de se estudar as variáveis (X_{RM} e X_{CAT}) as quais influenciam no processo de produção de biodiesel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes e materiais

O material utilizado para a reação de transesterificação foi o óleo de girassol refinado comercial (Liza), adquirido em um supermercado local e metanol de pureza 99,95% v/v (VETEC). O padrão de heptadecanoato de metila com grau de pureza de 99,5 % p/p (Marca SIGMA, EUA), e os gases He, H₂ e Ar de grau analítico (WHITE MARTINS). As propriedades físicas e químicas do óleo de girassol refinado comercial são: índice de acidez ($0,21 \pm 0,02$ mg KOH g⁻¹), massa específica a 20 °C ($918,80 \pm 1,30$), viscosidade cinemática a 40 °C ($33,53 \pm 0,34$), os ácidos graxos encontrados correspondem ao C12:0 ($0,05 \pm 0,01$), C14:0 ($0,09 \pm 0,01$), C16:0 ($5,28 \pm 0,02$), C16:1 ($0,26 \pm 0,01$), C18:1 ($64,06 \pm 0,03$), C18:2 ($17,69 \pm 0,98$), C18:3 ($9,03 \pm 0,05$), C20:0 ($0,73 \pm 0,02$), C22:0 ($0,37 \pm$

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

0,01), C22:1 ($0,19 \pm 0,02$), os ácidos graxos saturados e insaturados correspondem respectivamente, 8,89 e 91,11 % p/p. A massa molar do óleo vegetal de girassol refinado comercial foi calculado conforme descrito por Alcântara *et al.*, 2000.

2.2 Preparação, ativação e caracterização 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 (farinha das conchas das ostras natural) para obtenção do óxido de cálcio utilizando um forno mufla à 900 °C durante 3 h com rampa de aquecimento de 30 °C/min. Após a calcinação, as farinhas das conchas das ostras calcinadas foram pesadas e utilizadas imediatamente nas reações de transesterificação com óleo de girassol refinado e metanol. Os métodos de caracterização do catalisador foram utilizados com o objetivo de avaliar as propriedades físicas e químicas do material através das técnicas de análise de fluorescência de raios-X (FRX), análise de difração de raios-X (DRX), Fluorescência de raios-X (FRX), distribuição do tamanho das partículas (TP), análise termogravimétrica (TG/DTG) e análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

2.4 Planejamento fatorial para produção de biodiesel

A fim de se avaliar as variáveis que influenciam no processo de produção de biodiesel foi utilizado um planejamento fatorial apresentado na Tabela 1. 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 foi medido o teor dos ésteres metílicos (Y_{FAME}).

Tabela 1 – Matriz do planejamento fatorial da reação de transesterificação com o resíduo de ostra calcinado a 900 °C/3h.

Variáveis	Símbolos e unidades	Variáveis codificadas	
		0	1
Razão molar (óleo:metal)	X_{RM} (mol:mol)	1:9	1:12
Quantidade de catalisador	X_{CAT} (wt. %)	2	3

2.4 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 reacional foi introduzido 30 mL óleo de girassol e o metanol, e posteriormente, o catalisador em relação à massa do óleo pesada, a

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



massa de catalisador e a razão molar estão descritas no planejamento fatorial descrito na Tabela 1, resultando em 12 experimentos. 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 conversão do óleo de girassol em ésteres metílicos foi determinada por cromatografia gasosa (CG/FID), conforme descrito na norma padrão (EN 14103).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização do Material

A Figura 1 mostra o DRX para o resíduo da farinha da concha da ostra natural (a) e calcinado (b). O DRX padrão do resíduo da farinha da concha da ostra 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 que está de acordo com o padrão de DRX corresponde o CaCO_3 tem estrutura romboédrica (01-085-1108 código de referência do cartão ICSD). O DRX do da farinha da concha da ostra resíduo da ostra calcinado a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$, os picos identificados correspondentes aos picos de CaO (18, 28, 29, 32, 34, 40, 47, 50, 54, 62, 64 e 67, os quais são picos de CaO , o que estão de acordo com dados do padrão de DRX, o CaO apresentando estrutura cristalina do tipo cúbica (código 00-044-1481 referência de cartão ICSD).

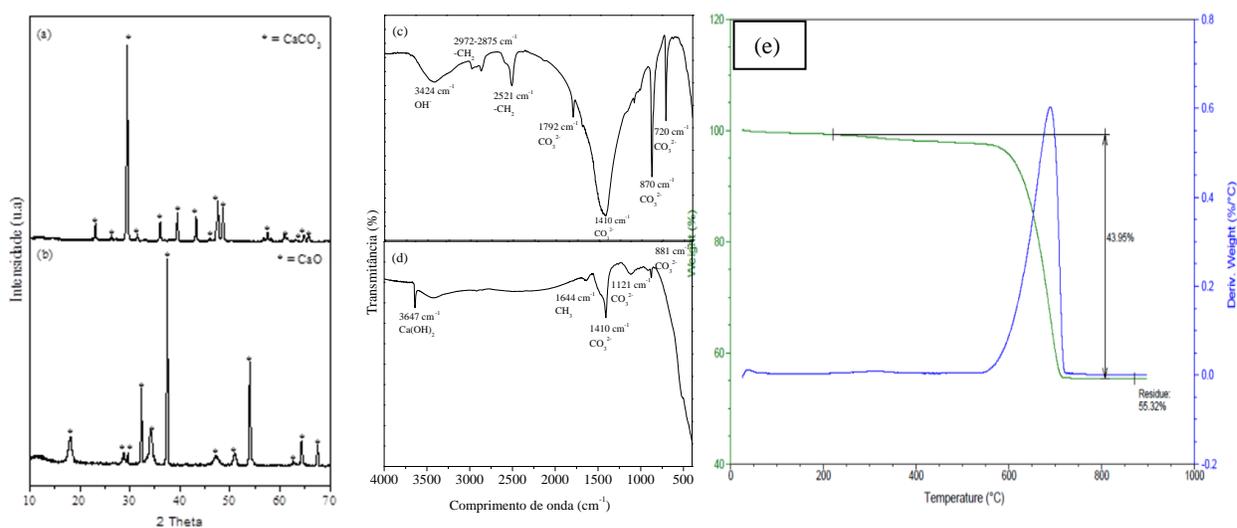


Figura 1: DRX, (a) ostra natural e (b) ostra calcinada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$, FTIR (c) ostra natural e (d) ostra calcinada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$, e (e) TG/DTG da ostra natural.

Na Figura 1 (c) e (d) mostra os espectros de FTIR do resíduo da farinha da concha da ostra natural e calcinada a $900^\circ\text{C}/3\text{h}$. O FTIR do resíduo da farinha da concha da ostra natural mostrada na Figura 2 (c) verificou-se a presença de bandas em 3424 cm^{-1} (OH^-), o aparecimento de três bandas

características de 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 resíduo da farinha da concha da ostra calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ mostrado na Figura 1 (d) 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} .

As curvas TG/DTG para o resíduo da farinha das conchas das ostras naturais são mostradas na Figura. Observa-se na Figura 1 (e) que a decomposição ocorre em dois eventos, no entanto, com diferenças nas perdas de massa em cada evento. No primeiro evento observamos a perda de massa de 4% entre $0\text{-}210\text{ }^\circ\text{C}$ é atribuída à perda de água fisicamente adsorvida na superfície do material de ligações de hidrogênio e de matéria orgânica. O segundo evento é atribuído à perda de massa (43,95 %), entre $550\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$ está associado com a decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), com a formação de óxido de cálcio (CaO).

Na análise referente a distribuição do tamanho de partícula da ostra natural e calcinada, observou-se que com o tratamento térmico houve diminuição de diâmetro da população de finos (D10%) de $13,399\text{ }\mu\text{m}$ para $11,635$ e acentuadas reduções de D50% (de $82,056$ para $38,121\text{ }\mu\text{m}$) e D90% ($193,717$ para $81,501\text{ }\mu\text{m}$), respectivamente, ostra natural e calcinada. O diâmetro médio das partículas reduziu-se em aproximadamente 53%.

Na análise de FRX foi possível obter resultados importantes do resíduo da farinha das conchas da ostra natural e calcinada a $900\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$. O elemento mais abundante no resíduo da ostra natural e calcinada é o cálcio (Ca), respectivamente, 95,00 % p/p Ca- CaCO_3 como calcita e 96,00 % p/p Ca- CaO como óxido de cálcio. Outros elementos foram encontrados em menores quantidades como Na, Fe, Si, S, Sr, K, Ag e Cl que são considerados como impurezas dos próprios materiais, visto que o material tem origem em águas salinas.

3.6. Avaliação do tempo de equilíbrio

O tempo de equilíbrio para a reação de transesterificação utilizando o resíduo da farinha da conchas das ostras foi determinado processando a reação durante 6 horas. Os resultados mostram que a conversão do óleo de girassol em ésteres metílicos aumenta à medida que aumenta o tempo reacional até 5 horas, e em seguida, tende a diminuir no tempo de 6 horas. A conversão máxima foi obtida no tempo de 5 horas que é igual a 96.58 wt. % conforme verificado na Figura 2.

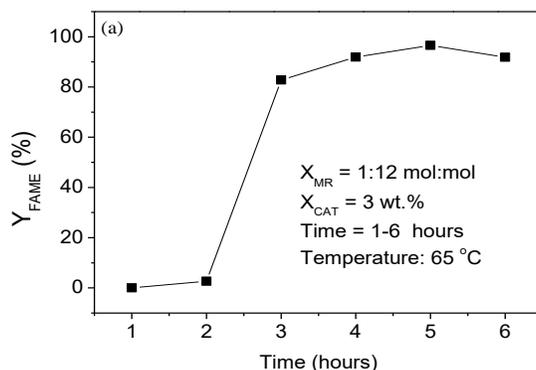


Figura 2- Efeito do tempo na reação de transesterificação para produção dos Y_{FAME} .

3.7. Planejamento Fatorial

A análise do ajuste do modelo foi realizada pela análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 3. O valor de F calculado (35.02) foi superior ao F tabelado (4.77), no entanto, o modelo empírico proposto para a farinha da concha das ostras é válido com um nível de confiança de 95 % estudado. A Equação 1 obtida é válida dentro do alcance experimental estudado.

$$Y_{FAME} = 99.01 + 0.47X_{MR} - 3.01X_{MR}^2 + 2.51X_{CAT} - 8.01X_{CAT}^2 \text{ (Equação 1)}$$

Tabela 2- ANOVA para o modelo empírico da farinha da concha 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		

A Figura 3 mostra o gráfico de superfície de resposta para o resíduo da farinha da concha das ostras, onde foi observado que a faixa estudada de X_{CAT} (1-3 wt. %) está relacionada com a conversão do produto final de Y_{FAME} (wt. %). Entretanto para se obter elevadas conversões de Y_{FAME} , não é necessário utilizar na reação de transesterificação a X_{CAT} máximo (3 wt. %). A Y_{FAME} máxima obtida foi de 99.99 ± 0.04 wt. % de ésteres metílicos, onde foi obtida no ponto central do planejamento fatorial, ou seja, nas seguintes condições reacionais: X_{MR} (1:9), X_{CAT} (2 wt. %), temperatura (65 °C) e tempo (5 horas).

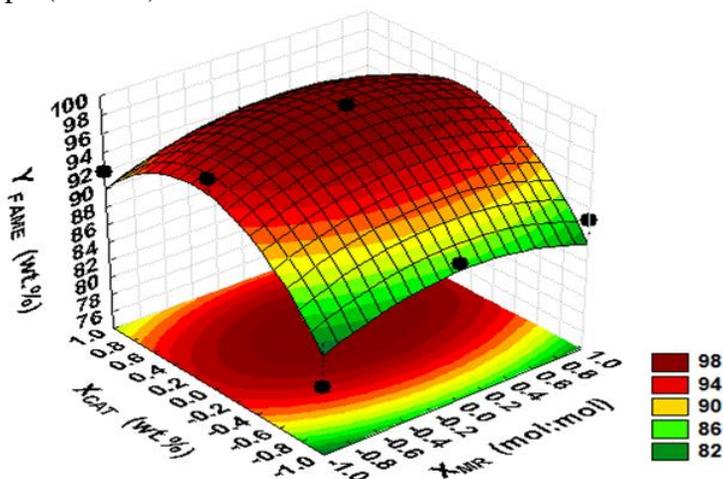


Figura 3- Superfície de resposta para o modelo da farinha da concha das ostras.

Tabela 3 - Matriz do planejamento fatorial da reação de transesterificação com a ostra calcinada a 900 °C/3h.

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

Com o objetivo de avaliar a estabilidade do catalisador foi determinado a concentração de cálcio e magnésio através da análise de Espectroscopia de emissão ótica com plasma (ICP-OES) no biodiesel produzido, a fim de verificar se houve passagem de Ca e Mg do catalisador para a mistura a fase líquida orgânica. Observa-se que a concentração dos metais no biodiesel foram correspondentes a 2347 mg.L⁻¹ de Ca²⁺ e 20,01 mg.L⁻¹ e Mg²⁺.

4. CONCLUSÃO

O resíduo da farinha da concha da ostra foi utilizado como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel, mostrou-se promissor na reação de transesterificação com óleo de girassol refinado comercial com metanol. O tratamento térmico do resíduo da concha da ostra a 900 °C/3h produz pequenas partículas de CaO, as quais são responsáveis pela atividade catalítica de produção do biodiesel, isso foi comprovado pelas análises de DRX, TGA, FTIR e o tamanho de distribuição do tamanho das partículas. 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_{MR} (1:9), X_{CAT} (2 wt. %), X_{TEMPO} (5 h), agitação magnética (1000 rpm) e temperatura (65 °C), com a produção de Y_{FAME} (99,99 ± 0,04 wt. %).



XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FUNCAP e a CAPES pela bolsa concedida de Doutorado Pleno e Iniciação Científica.

6. REFERÊNCIAS

Al-Widyan MI; Al-Shyoukh A.O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology* 2002; 85:253–6.

Boey, P.-L.; Pragas Maniam, G., Abd Hamid, S., 2011. Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: a review. *Chem. Eng. J.* 168, 15–22.

Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* 2009; 50:14–34.

CORREIA, Leandro Marques 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.

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

Gomes JF;Puna JF; Bordado JC; Correia MJN. Development of heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides. *Reaction Kinetics and Catalysis*. Letters 2008;95(2):273–9.

Meher LC; Vidyasagar D; Mallik SN. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 2006; 10(3):248–68.

Pinto AC; Guariero, L.L.N; Rezende M.J.C.; Ribeiro, N.M.; Torres, E.A.; Lopes, W. A; et al. Biodiesel: an overview. *Journal of Brazilian Chemical Society* 2005; 6(6B):1313–30.

Viriya-empikul, N.; Krasae, P.; Nualpaeng, W.; Yoosuk, B.; Chollacoop, N.; Faungnawakij, K.; 2010. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalyst. *Bioresour. Technol.* 101, 3765-3767.

Viriya-empikul, N.; Krasae, P.; Nualpaeng, W.; Yoosuk, B.; Chollacoop, N.; Faungnawakij, K.; 2012. Biodiesel production over Ca-based solid catalyst derived from industrial wastes. *Fuel* 92, 239-244.

Zabeti, Masoud; WAN DAUD; Wan Mohd Ashri; AROUA; Mohamed Kheireddine. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology* v. 90, n. 6, p. 770–777, jun. 2009.

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO





XXI Congresso Brasileiro
de Engenharia Química

Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro



XVI Encontro Brasileiro sobre o
Ensino de Engenharia Química
Fortaleza/CE
25 a 29 de setembro

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO

