

Desenvolvimento e aplicação de catalisador heterogêneo de baixo custo na reação de transesterificação

Otávio Mariotto Silva¹, Pedro da Mota Candido¹, Andreia Fátima Zanette^{1*}

¹Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia e Ciências (FEC), Campus de Rosana

*andrea.zanette@unesp.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O objetivo deste trabalho é avaliar os principais parâmetros que influenciam diretamente na produção de biodiesel em um processo com fluxo contínuo, com uso de óleo de macaúba e metanol como reagentes e óxido de cálcio a partir da calcinação da casca de ovo de galinha como catalisador heterogêneo. Para isso, foi realizado um planejamento experimental analisando os parâmetros que afetam diretamente o rendimento da reação de transesterificação. Como resultado, obteve-se um rendimento de 97,78% de conversão em ésteres metílicos a uma temperatura de 60°C, velocidade de fluxo de 0,8 ml/min, porcentagem de catalisador de 2% (m/m) e razão molar entre o óleo e metanol de 1:12. Os resultados alcançados neste estudo mostram-se promissores e indicam uma alternativa viável ao método tradicional de produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, catalisador heterogêneo de baixo custo, óleo de macaúba

ABSTRACT - The objective of this work is to evaluate the main parameters that directly influence biodiesel production in a continuous flow process, using macauba oil and methanol as reagents and calcium oxide from the calcination of chicken eggshells as a heterogeneous catalyst. For this purpose, an experimental design was carried out to analyze the parameters that directly affect the yield of the transesterification reaction. As a result, a yield of 97.78% of conversion into methyl esters was obtained at a temperature of 60°C, flow rate of 0.8 ml/min, catalyst percentage of 2% (w/w) and molar ratio between oil and methanol of 1:12. The results achieved in this study are promising and indicate a viable alternative to the traditional method of biodiesel production.

Keywords: Biodiesel, low-cost heterogeneous catalyst, macauba oil

Introdução

A dependência mundial de combustíveis para manter o desenvolvimento social e econômico motiva um aumento significativo na demanda do setor energético, expandindo a cada ano por consequência do rápido crescimento populacional (1). Porém, utilizar combustíveis fósseis em larga escala tem elevado o temor da falta de matéria-prima para os anos futuros, visto que não são renováveis. Levando em consideração essa perspectiva, o biodiesel já é uma alternativa por ser um combustível proveniente de produtos naturais o que o torna renovável (2). O biodiesel apresenta características excelentes comparadas além de ser ambientalmente eficiente, com baixa emissão de carbono na atmosfera, baixa toxicidade, menor emissão de enxofre, possui biodegradabilidade e é um combustível renovável (3). Apesar dos benefícios, o biodiesel ainda apresenta um elevado custo de produção devido, principalmente, ao alto custo da matéria-prima (4). Desta forma, a busca por óleos naturais e catalisadores de baixo custo beneficia não só o meio ambiente como também na melhoria econômica dos preços elevados do biodiesel (5). Uma alternativa para tal situação é o uso do óleo de macaúba que é encontrado com abundância em todo o território brasileiro (6). Em relação à catálise, é comum as indústrias utilizarem catalisadores

químicos homogêneos para realizar a reação de transesterificação. Os catalisadores heterogêneos reduzem etapas de purificação do biodiesel, visto que apresentam um processo de separação mais fácil (7). Por este ponto de vista, estudos sobre catalisadores heterogêneos vem sendo cada vez mais visados para indústrias.

O uso de catalisadores sólidos simplificam a purificação do processo, reduzindo o consumo de energia e minimização da geração de resíduos (por exemplo, evitando a etapa de neutralização do catalisador e, assim, reduzindo a formação de águas residuais) (8). Uma opção que vem sendo estudada como alternativa é produzir catalisadores heterogêneos a partir da biomassa, por meio de resíduos presentes em grandes quantidades no consumo diário da população. Nesta perspectiva, surge a casca do ovo de galinhas. A calcinação de cascas de ovos de galinha, resíduo rico em cálcio e o elemento mais abundante na casca, tem apresentado resultados excelentes como catalisador e com baixo custo de produção (9).

Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar os principais parâmetros que influenciam diretamente na produção de biodiesel em um processo com fluxo contínuo, com uso de óleo de macaúba e metanol como substratos da reação e óxido de cálcio a partir da casca de ovo calcinada como catalisador heterogêneo.

Experimental

Material utilizado

Para a produção do biodiesel utilizou-se como matéria-prima o óleo de amêndoa da macaúba doado pela Universidade Federal de Viçosa (MG). Os demais reagentes utilizados nas reações e análises foram obtidos comercialmente sem nenhum tratamento prévio.

Preparo e caracterização do catalisador de baixo custo

Para o preparo do catalisador heterogêneo foi utilizada uma mufla (Lucadema) para realizar o processo de calcinação. Realizou-se a coleta de casca de ovo de resíduos caseiros que foram submetidos à lavagem com água deionizada e, em seguida, secados em estufa a 110°C por um período de 24h. Com a matéria-prima seca, a amostra foi moída em um graal e pistilo. Na sequência, foi levada à mufla para calcinação. Os testes foram realizados em três temperaturas diferentes, selecionadas com base em dados da literatura: 800, 900 e 1000°C durante 5 horas. O catalisador produzido foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização da superfície do catalisador e posteriormente aplicado em uma reação de transesterificação.

Produção do biodiesel

Para conduzir a reação de transesterificação utilizou-se um reator de fluxo contínuo. O reator utilizado foi confeccionado em vidro com capacidade volumétrica de 11,77 cm³ com diâmetro interno de 1 cm, encamisado, com dois orifícios, um de entrada e outro de saída, para circulação e troca de calor por meio de água para controle de temperatura da reação, vazado nas duas extremidades e uma saída superior para coleta da amostra. O catalisador ficou fixado no centro do reator e os espaços vazios foram preenchidos com pérolas de vidro. Para cada reação, a temperatura do sistema foi controlada pelo banho ultratermostático. O fluxo foi controlado por uma bomba peristáltica. O fluxograma simplificado do processo utilizado nas reações é observado na Figura 1.

Em um béquer, colocou-se uma quantidade predefinida da mistura de óleo e álcool e, por meio de agitação magnética, foi garantida a homogeneização do sistema. O agitador magnético com aquecimento também foi utilizado como pré-aquecedor dos substratos. Antes de iniciar a reação, mediante a bomba, a solução preparada foi adicionada ao reator, onde estava o catalisador na forma sólida.

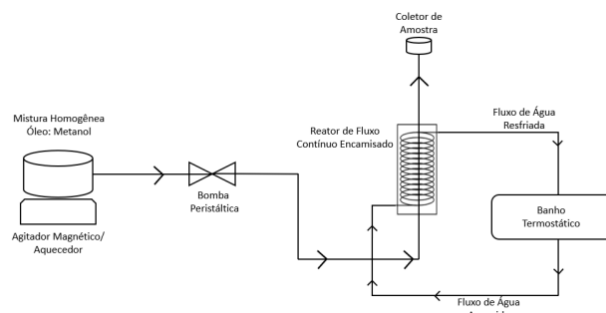


Figura 1. Fluxograma simplificado dos processos da reação.

Os experimentos foram organizados por meio de um planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ com quatro variáveis (temperatura, velocidade de fluxo, concentração de catalisador e razão molar) e triplicata no ponto central, o que totalizou 11 reações. Os experimentos foram realizados em duplicata (Tabela 1). O rendimento das reações foi determinado por cromatografia gasosa, segundo a Norma nº 14103 do Comitê Europeu para Padronizações.

Tabela 1. Modelo com as variáveis do planejamento experimental

Variáveis/Níveis	-1	0	1
Temperatura (°C)	50	55	60
Velocidade de Fluxo (ml/min)	0,8	1,2	1,6
Concentração catalisador (%)	2	6	10
Razão Molar (óleo:metanol)	1:6	1:9	1:12

Resultados e Discussão

A calcinação da casca de ovo a 1000°C formou uma substância mais homogênea e com porosidade e livre de substâncias que interfiram no processo de conversão, conforme observado na Figura 2.

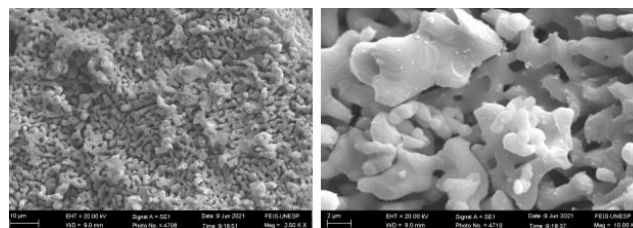


Figura 2. Resultados dos ensaios MEV.

A resposta em ésteres, obtida por meio do planejamento fatorial fracionário 2⁴⁻¹ está explicitada na Tabela 2, que permitiu calcular a estimativa do erro experimental, avaliar o efeito das variáveis no rendimento da reação, bem como obter a análise de variância – ANOVA para determinar a validade do modelo.

Tabela 2. Matriz experimental e resultados obtidos de acordo com o planejamento fatorial

Ensaio	T, °C	Vel. Fluxo, ml/min	Catalisador, %	Razão molar	Rendimento, %
1	50	0,8	2	1:6	35,57
2	60	0,8	2	1:12	97,78
3	50	1,6	2	1:12	45,02
4	60	1,6	2	1:6	25,24
5	50	0,8	10	1:12	45,86
6	60	0,8	10	1:6	48,14
7	50	1,6	10	1:6	24,8
8	60	1,6	10	1:12	47,1
9	55	1,2	6	1:9	45,18
10	55	1,2	6	1:9	46,01
11	55	1,2	6	1:9	45,85

Dentre todas as variáveis analisadas, temperatura de reação (T), razão molar óleo:metanol, percentual de catalisador e fluxo de reação, as que influenciaram na reação foram a razão molar, e o fluxo de reação. As variáveis de temperatura e percentual de catalisador tiveram pouca influência no processo de transesterificação.

A análise de variância (ANOVA) que verificou a confiabilidade dos experimentos realizados foi analisado pelo teste F (Fisher) a um nível de 95% de confiança. O F calculado ($F_{cal} = 6,05$) para o catalisador heterogêneo de casca de ovo foi maior do que o F tabelado (4; 6; 0,95) ($F_{tab} = 4,53$), afirmando a validade do modelo experimental. A relação entre os modelos experimentais e teórico foi checada pelo R^2 , o coeficiente de determinação. O valor do R^2 foi de 0,80, significando que 80% dos dados do trabalho podem ser utilizados para fins preditivos.

A partir do efeito de cada uma das variáveis pode-se concluir que o rendimento de transesterificação foi maximizado na seguinte condição: temperatura de 60°C, razão molar óleo:metanol de 1:12, concentração de catalisador de 2% e velocidade de fluxo de 0,8 mL/min. Nestas condições, o rendimento obtido foi de 97,78% em ésteres.

Conclusões

Diante dos fatores apresentados neste trabalho, o biodiesel produzido com óleo de macaúba utilizando catalisador heterogêneo de baixo custo com casca de ovo torna-se um grande concorrente para a alternativa não só para o diesel, mas para outros tipos de biodieséis. Entretanto, os impactos vão além de ser apenas uma alternativa ao diesel, mas sim na economia nacional, abrindo possibilidade de utilização da macaúba e contribuir com programas de incentivo para as populações locais, e na redução de custos ao utilizar como matéria-prima a casca de ovo. Por fim, a redução de emissão de gases causadores de efeito estufa é um dos pontos mais importantes, com o propósito de contribuir com os esforços mundiais de controle do aquecimento global.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro.

Referências

1. F. Yasar. Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO. *Fuel*, **2019**, 255, 115828.
2. N. Mansir; S.H. Teo; U.Rashid; M.I. Saiman; Y.P. Tan; A. Alsultan; Y.H. Taufiq-Yap. Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, 82, 3645–3655.
3. A. Piker; B. Tabah; N. Perkas; A. Gedanken. A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst. *Fuel*, **2016**, 182, 34–41.
4. H.Kh. Ismaeel; T.M. Albayati; F.T. Al-Sudani; I.K. Salih; H.A. Dhahad; N.M.C. Saady; S. Zendeheboudi; I.Md.R. Fattah. The Role of Catalysts in Biodiesel Production as Green Energy Applications: A Review of Developments and Prospects. *Chemical Engineering Research and Design*, **2024**, 204, 636-653.
5. S.A.M. Johari; M. Ayoub; N.A. Rashidi; M. Hassan. Syntheses and characterization of lithium modified CaO from eggshell and cow bone and its performance in biodiesel production from dairy waste scum oil (DWSO). *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **2024**, 26(696).
6. C.T. Tracey; D.O. Shavronskaya; J. Shao; H. Yang; P.V. Krivoshapkin; E.F. Krivoshapkina. Heterogeneous carbon dot catalysts for biodiesel production: A mini review. *Fuel*, **2024**, 362, 130882.
7. M. Jayakumar; N. Karmegam; M.P. Gundupalli; K.B. Gebeyehu; B.T. Asfaw; S.W. Chang; B. Ravindran; M.K. Awasthi. Heterogeneous base catalysts: Synthesis and application for biodiesel production. A review. **2021**, 331, 125054.
8. F. Hussain; S. Alshahrani; M.M. Abbas; H.M Khan; A. Jamil; H. Yaqoob; M.E.M. Soudagar; M. Imran; M. Ahmad; M. Munir. Waste Animal Bones as Catalysts for Biodiesel Production: A Mini Review. *Catalysts*, **2021**, 11, 630.
9. T.G. Mengistu; A.S. Reshad. Synthesis and characterization of a heterogeneous catalyst from a mixture of waste animal teeth and bone for castor seed oil biodiesel production. *Heliyon*. **2022**, 8(6), e09724.