

SÍNTESE DE BIODIESEL VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA A PARTIR DE $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ PRODUZIDO A PARTIR DE MATERIAL RESIDUAL E LABORATORIAL.

J. HILLESHEIN JR¹, L. L. RADE², R.A.R. FERREIRA³, A. F. LIMA¹,
P. P. SILVA¹

¹ Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química

³ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Civil

E-mail para contato: priscila.silva@uftm.edu.br

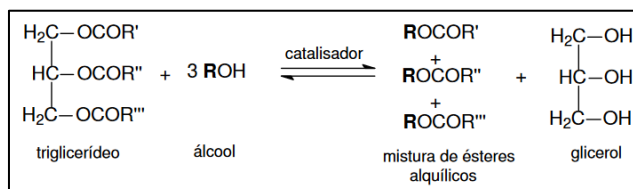
RESUMO – A produção de biodiesel para a adição ou substituição ao diesel de petróleo, tem adquirido destaque no meio científico devido a questões ambientais. A obtenção da mistura de ésteres de ácidos graxos via catálise heterogênea apresenta-se como uma boa alternativa devido à possibilidade de diminuição dos custos do processo. Assim, este estudo avalia a produção do biodiesel em batelada por meio da metanólise do óleo de soja usando-se o catalisador $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ preparado com reagentes de pureza laboratorial ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{lab}}$) e residual ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{res}}$). O catalisador residual foi preparado a partir de compostos obtidos da casca de ovo de galinha (CaCO_3) e retalhos de ferro de serralheria (Fe_2O_3). Para o preparo do segundo catalisador, foi utilizado o CaCO_3 e Fe_2O_3 de alta pureza. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X e foi identificada a fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ em ambas as amostras. Picos característicos da fase CaO também foram identificados fora da estrutura em ambas as amostras. Após o processo reacional, foi possível confirmar a formação do biodiesel tanto no sistema utilizando o catalisador residual quanto no laboratorial a partir da técnica de Espectroscopia de Infravermelho (IR/ATR). O teor de ésteres metílicos obtido após o processo reacional foi igual a 83,80% em massa utilizando-se o $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{lab}}$ e 83,57% com o catalisador $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{res}}$. Assim, o uso do catalisador residual ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{res}}$) pode ser uma boa alternativa para a produção de biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos obtido principalmente a partir da transesterificação catalítica homogênea de óleos vegetais a partir de hidróxidos alcalinos como catalisadores (Knothe, G; Razon, L.F. (2017)). De acordo com a Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais o óleo de soja é a principal matéria-prima empregada na geração do biodiesel. Dados apresentados pelo Relatório Geral de Balanço Energético Nacional de 2016 mostram um crescimento significativo de 3,1% do consumo de biodiesel no setor de transportes ao longo da última década. O mesmo também aponta que de 2014 para 2015 houve um crescimento de 15,1% no biodiesel puro disponível no país, tendo produções de 3.419.838 m³ e 3.937.269 m³, respectivamente. Diante disso, a produção de biodiesel

necessita ser estudada e aprimorada para que se forneça um produto com qualidade ao menor custo e maior rendimento. Na Figura 1, temos um exemplo genérico da reação que dá origem ao biodiesel.

Figura 1 – Reação de Transesterificação de Triglicerídeo (Knothe, G; Razon, L.F. (2017)).



O processo de catálise heterogênea tem sido exaustivamente estudado neste sistema devido a problemas na produção de biodiesel a partir da catálise homogênea que encarecem o produto final, como a não possibilidade de regeneração ou reuso do catalisador. Além disso, a geração de grande quantidade de água residual durante as etapas de separação é outro problema do processo (Kawashima *et al.*, (2008)). Os catalisadores heterogêneos além da possibilidade de reuso e menor geração de água residual têm a vantagem de que podem ser utilizados em reatores de leito fixo, o que pode assim tornar o processo como contínuo.

A ferrita de cálcio $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ possui estrutura do tipo perovskita e o seu uso científico e tecnológico ocorre devido às suas propriedades magnéticas, ópticas e elétricas. A obtenção pode ser feita por moagem mecânica, que consiste em misturar sobre abrasão o carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de ferro III (Fe_2O_3) e posterior processo de sinterização. A ferrita de cálcio pode ser utilizada para a produção de biodiesel devido a grande quantidade de sítios básicos que conferem ao sistema altos valores de rendimento (Casco *et al.*, (2015), Amorim, B.F. (2011), Kawashima *et al.*, (2008)).

Entretanto, uma das grandes dificuldades no uso de catalisadores na síntese do biodiesel é o custo do catalisador. Isso porque os reagentes de alta pureza necessários para elaboração desses materiais são caros. Assim, a busca por catalisadores que promovam alto rendimento, com baixo custo, é um desafio. Neste sentido, a elaboração de catalisadores a partir de materiais que seriam descartados no lixo e, que promovam o mesmo desempenho catalítico dos elaborados com reagentes laboratoriais, surge como uma alternativa para amenizar custos e reciclar resíduos. Desta forma, agrega-se valor ao que antes seria descartado. Portanto, os objetivos deste trabalho foram preparar o catalisador $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a partir de reagentes laboratoriais de alta pureza ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{lab}}$) e de fonte residual como a casca de ovos de galinha e retalhos de ferro de serralheria ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{res}}$). Além disso, avaliar o desempenho catalítico desses precursores quanto ao rendimento para a produção de biodiesel.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Manipulação dos Materiais Residuais

As cascas de ovos foram lavadas em água corrente e secas à temperatura ambiente. Posteriormente foram trituradas em um liquidificador comum. Macerou-se em um almofariz e separou-se o material em uma peneira de 250 micrômetros (μm) e 60 mesh. Retornou-se o retido na peneira ao almofariz até que toda a casca possuísse aproximadamente o mesmo

tamanho de partícula. Transferiu-se para cadinhos e levou-se à mufla configurada inicialmente a 200 °C e ao atingir esta temperatura cronometrou-se 15 minutos. Repetiu-se o procedimento para as temperaturas de 400 e 800 °C e, finalmente, manteve-se a 900 °C por 4 horas. Este procedimento foi baseado no trabalho de Oliveira e colaboradores (2008). O resíduo de ferro de serralheria foi recolhido na Serralheria Aliança, localizada na cidade de Uberaba – MG. Triturou-se o resíduo até que o mesmo atingisse a aparência de pó. Utilizou-se um almofariz para pulverizar o ferro separando as partículas na peneira de 250 µm e 60 mesh. Realizou-se também a oxidação do pó de ferro utilizando-se uma solução de Ácido Acético Glacial 50% m/m. Manteve-se o ferro na solução por um período de 24 horas com agitações intermitentes. Colocou-se a solução em estufa configurada a 200 °C até a completa secagem. Transferiu-se para um almofariz para pulverizar o Fe₂O₃ formado.

2.2. Preparo dos Catalisadores

Realizou-se a mistura física de óxido de ferro III(Fe₂O₃) e carbonato de cálcio (CaCO₃) na forma sólida a uma razão molar de 1:2 em um almofariz por 10 minutos. O processo de calcinação foi realizado a uma taxa de aquecimento constante de 2 °C/min até atingir 900 °C, e finalmente 1050°C, por 4 horas, para a obtenção da estrutura final (Kawashima *et al.* (2008)). É importante salientar que tanto o catalisador preparado a partir de reagentes laboratoriais quanto o de fonte residual foram preparados seguindo esta mesma metodologia.

2.3. Produção de Biodiesel

A atividade catalítica para a reação de transesterificação do óleo de soja foi avaliada em sistema batelada (Kawashima *et al.* (2008)). Foram utilizados 10,0 gramas de óleo e 2,6 gramas de metanol em um reator de vidro encamisado, acoplado a um condensador de refluxo. Foi adicionado à mistura 1,0 grama do catalisador sob agitação magnética. A mistura foi aquecida a 60°C, permanecendo nessas condições por 10 horas. A remoção do catalisador foi realizada por centrifugação durante 10 minutos. O metanol em excesso foi removido por evaporação em estufa a 70°C e, a glicerina, foi separada do produto final após o tempo de decantação de 24 horas, usando-se um funil de separação. O produto final (biodiesel) foi acondicionado, sob-refrigeração, para posterior avaliação do rendimento. O método analítico utilizado para determinar o teor de ésteres obtido em cada amostra foi realizado segundo o procedimento de Silva e colaboradores (2010). As amostras foram injetadas em um cromatógrafo a gás (Shimadzu –GC 2010), para determinação do percentual de ésteres conforme a EN 14 103 (2001). O rendimento foi calculado conforme a equação:

$$\text{Ésteres}(\%) = \left(\frac{\sum_{API} \frac{A-API}{API} \frac{C_{PI}}{C_{amostra}} \right) * 100 \quad (1)$$

Sendo \sum_A =somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres (C14:0 à C24:0), A_{PI} =área do padrão interno (C17:0 – Heptadecano metila), C_{PI} = concentração do padrão interno na amostra injetada (mg/L) e $C_{amostra}$ =concentração da amostra injetada (mg/L).

2.4. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos num intervalo de 2θ entre 10° a 90° com passo de $0,02^\circ$ e tempo de varredura de $1,2^\circ/\text{min}$. As medidas foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação $K\alpha$ do cobre com $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$.

2.5. Espectroscopia de Infravermelho

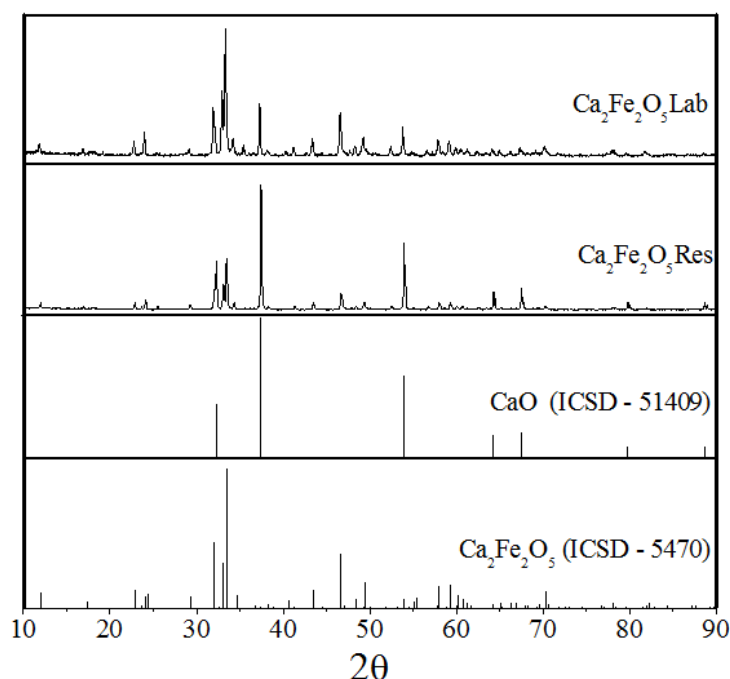
As análises de infravermelho nas amostras de biodiesel foram realizadas por espectroscopia por reflectância total atenuada em infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR), empregando equipamento Alpha-Alpha (Brucker) com acessório de reflectância total atenuada horizontal (ATR – modelo PLATINUM-ATR), com cristal de seleneto de zinco. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras, sendo essa a configuração padrão operacional do equipamento

3. RESULTADOS

3.1. Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos pela técnica de DRX das amostras $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{lab}}$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{res}}$ são apresentados na Figura 2 a seguir.

Figura 2: Difratogramas de DRX



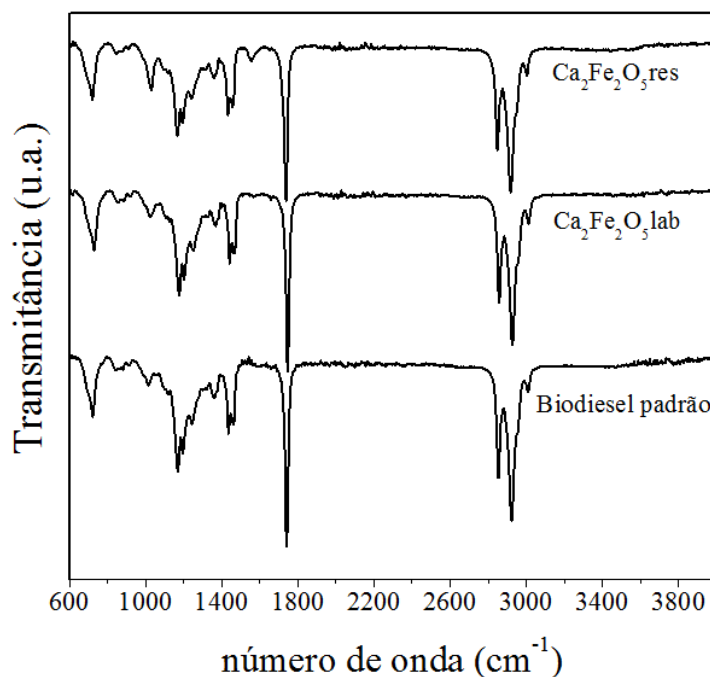
Nota-se que o difratograma referente à amostra $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{lab}}$ apresenta difrações características da estrutura $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, localizada nas posições $2\theta=32,16^\circ$, $33,36^\circ$, $46,77^\circ$ que estão em conformidade com o índice cristalográfico ICSD 5470. Podem ser observados também picos nas posições $2\theta= 32,04^\circ$, $37,25^\circ$ e $53,76^\circ$ que são referentes à fase CaO superficial/segregada (ICSD: 51409). Na amostra preparada com reagentes de origem residual ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{res}}$), nota-se também picos característicos da fase $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, nas posições $2\theta=$

32,16°, 33,36°, 46,77° (ICSD: 5470) e picos em $2\theta = 32,04^\circ$, $37,25^\circ$ e $53,76^\circ$ de maior intensidade referente ao óxido de cálcio (CaO - ICSD: 51409). Este fato é um indicativo de que provavelmente na amostra residual ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{res}$) uma maior quantidade de óxido de cálcio tenha se formado fora da estrutura em comparação com a amostra sintetizada a partir de reagentes de alta pureza ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{lab}$). Contudo, observa-se perfis muito semelhantes entre as duas amostras indicando assim que para ambas as estruturas houve a formação da estrutura ferrita de cálcio ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$).

3.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

A figura 3 mostra os espectros de infravermelho do biodiesel padrão (B100/Caramuru) usado para comparação e, do biodiesel obtido a partir da reação de transesterificação do óleo de soja utilizando os catalisadores $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{lab}$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{res}$.

Figura 3: Resultados do infravermelho do biodiesel



Observa-se uma grande similaridade nos espectros do biodiesel obtido a partir do uso da ferrita de cálcio laboratorial e residual quando comparado com o biodiesel padrão. Segundo Pavia e colaboradores (2010), o estiramento C-O absorve radiação na faixa de 1300 a 1000 cm^{-1} , o pico que caracteriza a carbonila do éster é encontrado na faixa de aproximadamente 1740 cm^{-1} , o pico de C=O está localizado nas regiões entre 1850 a 1630 cm^{-1} e o pico de O-H possui sinal na região entre 3650 a 3200 cm^{-1} . A banda que aparece aproximadamente na região de 1740 cm^{-1} é referente às vibrações de deformação axial do grupo carbonila (C=O) presente nos ésteres alifáticos que são os ésteres constituintes do biodiesel. Nota-se que nesta região os espectros das amostras de biodiesel produzidos a partir dos catalisadores $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{lab}$, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\text{res}$ e do padrão são idênticos. Na região de 900 a 1300 cm^{-1} encontram-se as bandas de deformação axial da ligação C-O que também são referentes aos ésteres constituintes do biodiesel. É possível observar grande similaridade entre os perfis nesta região

indicando assim a formação de biodiesel tanto para amostra de origem residual quanto laboratorial. Outro ponto importante a ser avaliado é que não é possível observar deformação na região entre 3650 a 3200 cm^{-1} nas amostras, indicando assim a inexistência de grupos hidroxilas.

3.3. Rendimento de biodiesel

Os resultados do percentual de ésteres obtidos da reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando-se os catalisadores $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{lab}}$ e $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{res}}$ foram iguais a 83,80% e 83,57% respectivamente. Observam-se altos valores de rendimento de ésteres obtidos a partir do uso dos catalisadores avaliados neste trabalho. Entretanto é importante ressaltar que a diferença de rendimento não chega a 1%. Este é um indicativo de que o uso do catalisador $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_{5\text{res}}$ preparado a partir de materiais que seriam descartados é viável para a produção de biodiesel.

4. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho conclui-se que é possível produzir o catalisador $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ a partir de reagentes de origem residual e que o desempenho catalítico para a produção de biodiesel é similar ao catalisador sintetizado com reagentes de alta pureza. Sendo assim, este sistema surge como uma alternativa para amenizar custos e reciclar resíduos mantendo-se altos índices de rendimento para o biodiesel.

AGRADECIMENTO: Os autores agradecem o apoio financeiro provido pela FAPEMIG (PCE- 00455-17: Participação Coletiva em Eventos Técnico-Científicos).

5. REFERÊNCIAS

- AMORIM, B. F. Síntese e caracterização estrutural e magnética da ferrita de cálcio. *UFRM*. p. 20-24. 2011.
- CORREA, C. Avaliação do uso de espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade da blenda biodiesel/diesel *UFRGS*. TCC. p. 1-43. 2012.
- KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *J. Biores. Techno.*, v. 99, 3439–3443, 2008.
- OLIVEIRA, D. A.; BENELLI, P.; AMANTE, E. R. Valorização de Resíduos Sólidos: Casca de Ovos como Matéria-Prima no Desenvolvimento de Novos Produtos. São Paulo, 2009.
- PAVIA, D. Introdução à espectroscopia. 4^{ed}. Cengage Learning, 2010.
- SILVA, C.; DE CASTILHOS, F.; OLIVEIRA, J.V., CARDOZO-FILHO, L. Continuous Production of Soybean Biodiesel with Compressed Ethanol In a Microtube reactor. *Fuel Process. Tech.*, v.91, 1274-1281, 2010.
- KNOTHE, G., RAZON, L.F. Biodiesel Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. V.58, 36-59, 2017.
- CASCOS, V., MARTÍNEZ-CORONADO, R., ALONSO, J.A., FERNÁNDEZ-DIAS, M.T. Structural and electrical characterization of the Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite: Evaluation as SOFC-cathode materials. *Int.J.Hydrogen Energy*. 1-13, 2015.