

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

ÓXIDO DE CÁLCIO ORIUNDO DE CONCHA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA REVISÃO

Mirian Alves Gomes, Audrei Giménez Barañano, Damaris Guimarães.

Universidade Federal do Espírito Santo/Centro de Ciências Agrárias e Engenharias, Alto Universitário
s/n, 29500-000 – Alegre – ES, Brasil, miriand2009@hotmail.com, audrei3@gmail.com,
damaris.guimaraes@ufes.br.

Resumo

O biodiesel destaca-se por ser biodegradável, renovável e emitir menos gases poluentes. Sua produção ocorre principalmente pelo método de transesterificação do óleos vegetais ou gorduras animais com álcool de cadeia curta na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. Este trabalho objetivou-se apresentar uma revisão abrangente sobre o desempenho do óxido de cálcio oriundo de concha como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel. A análise dos resultados de diversos estudos evidencia a notável atividade catalítica, resultando em rendimentos expressivos de biodiesel. A reutilização bem-sucedida do catalisador reforçam sua relevância na busca por produção de biocombustíveis sustentáveis e eficientes. Essa abordagem promissora apresenta-se como um passo significativo rumo a um futuro mais sustentável na indústria de energia e na indústria pesqueira, já que um destino nobre é dado a resíduos que nem sempre são devidamente descartados.

Palavras-chave: Transesterificação, heterogêneo, atividade catalítica, energia.

Área do Conhecimento: Engenharia Química.

Introdução

Nos últimos anos, o biodiesel tem despertado considerável interesse em virtude da escassez de recursos de combustíveis fósseis e da busca por alternativas que garantam a preservação ambiental e a segurança energética (NIJU; BEGUM; ANANTHARMAN, 2016). Este biocombustível oferece diversas vantagens em relação aos combustíveis fósseis, uma vez que é biodegradável, renovável, menos tóxico, possui baixo teor de enxofre, alto índice de cetano, eficiência de combustão elevada, capacidade de lubrificação e emite uma menor quantidade de gases poluentes (MADANI; ENSHAEIEH; ABDOLI, 2017; NIJU; ANUSHYA; BALAJI, 2019).

O biodiesel é produzido geralmente pelo método de transesterificação, utilizando como matéria prima óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador homogêneo ou heterogêneo. No momento atual, catalisadores heterogêneos estão despertando considerável interesse devido às suas notáveis características, tais como sua contribuição para a preservação do meio ambiente, a facilidade de separação do catalisador e a possibilidade de reutilização (BORAH *et al.*, 2019). Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados nas reações de transesterificação, os óxidos de metais alcalino-terrosos e alcalinos apresentam notável estabilidade e atividade catalítica. Nesse contexto, o óxido de cálcio (CaO) se destaca devido à sua viabilidade econômica, baixa toxicidade, não corrosividade e à capacidade de ser obtido a partir de fontes renováveis, como resíduos contendo carbonato de cálcio (RAHMAN *et al.*, 2019).

Atualmente, há um foco crescente na síntese de catalisadores heterogêneos ecologicamente viáveis e economicamente vantajosos para a produção de biodiesel. Essa abordagem busca tornar a geração de biodiesel mais sustentável, concentrando-se especialmente no uso de catalisadores derivados de resíduos (RAHMAN *et al.*, 2019). Fontes residuais de cálcio proveniente de resíduos incluem ossos, cascas de ovos, conchas de caracóis e moluscos, amêijoas, ostras, mexilhões e mariscos. Dos exemplos mencionados, os resíduos provenientes da atividade pesqueira são particularmente promissores devido à alta demanda e, conseqüentemente, à produção significativa deste tipo resíduo. Além disso, esses resíduos são notáveis pelo seu teor elevado de cálcio presente nas conchas.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

Infelizmente, uma grande parcela desses resíduos costuma ser descartada a céu aberto, sem passar por qualquer tratamento ao longo de períodos prolongados, resultando em um sério desafio tanto ambiental quanto de saúde pública (CARDOSO *et al.*, 2020; LING *et al.*, 2019)

No cenário brasileiro, inúmeras comunidades costeiras dependem da pesca artesanal como principal fonte de subsistência, e a questão dos resíduos das conchas é uma preocupação a nível nacional. Apesar disso, atualmente não há iniciativas de aproveitamento desses materiais. Apenas no ano de 2011, aproximadamente 5.900 toneladas de moluscos bivalves foram capturadas na costa brasileira (CARDOSO *et al.*, 2020). Diante do exposto, objetivou-se fazer o levantamento bibliográfico de trabalhos que obtiveram o óxido de cálcio a partir de conchas a fim de avaliar o desempenho deste óxido como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel.

Metodologia

O estudo foi conduzido a partir de um levantamento bibliográfico relacionado ao tema abordado, utilizando palavras-chave específicas para direcionar a pesquisa. As palavras-chave empregadas na busca foram "biodiesel", "transesterificação", "heterogêneos", "CaO" e "conchas". Com o objetivo de embasar nossas análises, consultamos referências teóricas respeitadas e atualizadas, utilizando publicações em periódicos científicos e artigos científicos de renome. Com o intuito de aprofundar a discussão sobre o desempenho do óxido de cálcio oriundo de concha como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel, realizou-se uma análise comparativa dos resultados. A metodologia focou na análise de estudos existentes para oferecer uma visão compreensiva do tópico.

Resultados

Diversos tipos de catalisadores provenientes de resíduos têm o potencial de minimizar a disposição inadequada de resíduos e proteger o meio ambiente. O óxido de cálcio surge como um catalisador sólido de elevado potencial na produção de biodiesel, com origens diversificadas, incluindo conchas. Esses resíduos de conchas são economicamente vantajosos e, de maneira ainda mais significativa, apresentam atributos ambientalmente sustentáveis. Algumas espécies de conchas possuem um teor superior a 90% de carbonato de cálcio, uma substância passível de ser convertida em óxido de cálcio por meio do processo de calcinação a temperaturas excedendo 800°C (LING *et al.*, 2019).

Aigbodion (2023) conduziu uma pesquisa inovadora, utilizando como catalisador resíduos de concha de ostra que foram modificadas com rejeitos de estanho na produção de biodiesel, a partir de resíduos de óleo de cozinha e metanol como matérias-primas. Notavelmente, essa abordagem culminou em uma conversão máxima de biodiesel de 98,7%, alcançada sob as seguintes condições: um período de 3 horas a uma temperatura de reação de 80°C. Este valor supera substancialmente o rendimento de 83,5% obtido com o uso de CaO não modificado sob circunstâncias reacionais semelhantes. Os resultados obtidos ilustraram que a modificação promoveu a formação de CaO bem disperso, caracterizado por tamanhos de partículas relativamente pequenos e de grande área superficial. Este estudo não apenas enfatiza a eficácia da modificação na otimização do catalisador, mas também ressalta a aplicação promissora de resíduos de concha de ostra e rejeitos de estanho na produção de biodiesel, abrindo caminhos para uma abordagem sustentável e avançada na indústria de biocombustíveis. Cardoso *et al.* (2020) realizaram uma investigação acerca de catalisadores heterogêneos de CaO originados de quatro distintos tipos de resíduos: sururu, caranguejo, ameijoas e mexilhões. O propósito era a produção de biodiesel via transesterificação. Os pesquisadores notaram que o CaO proveniente do resíduo de sururu exibiu notável atividade catalítica, gerando um rendimento de 93,7% em apenas 3,5 horas de reação durante sua primeira utilização. Mesmo após quatro ciclos consecutivos de reutilização, o rendimento se manteve significativo, com 91,0% de eficiência.

Carvalho (2022) realizou um estudo utilizando CaO oriundo da concha de sururu como catalisador, óleo de algodão e metanol como matéria prima para reação de transesterificação para produção de biodiesel. O mesmo alcançou um rendimento de 90%, nas condições ótimas de 3h, proporção óleo e álcool 1:6, a temperatura de 65°C.

No estudo de Karkal *et al.* (2023), foi investigado o emprego de cascas do caranguejo *Portunus sanguinolentus* como base para a síntese de um catalisador heterogêneo na transesterificação de óleo

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

vegetal de farinha de peixe marinho. A casca foi calcinada a 900°C por 4 horas, resultando em um catalisador heterogêneo em formato de pó. Análises confirmaram que o pó derivado da casca do caranguejo era cristalino e mesoporoso, predominantemente composto por CaO, exibindo uma área de superfície de 3,654 m²/g. O rendimento máximo de biodiesel alcançou 88,56% em peso, usando uma proporção molar óleo/metanol de 1:9, 3% em peso de catalisador proveniente da casca de caranguejo calcinada, reação a 60°C por 60 minutos. A produção de biodiesel em maior escala, utilizando 50 L de óleo, alcançou um rendimento de 87,47% sob as condições otimizadas em escala laboratorial. O estudo também revelou que o catalisador pôde ser reutilizado por até 4 ciclos com somente 10% de perda na atividade catalítica, reforçando sua importância para a produção sustentável de biodiesel. Os catalisadores obtidos a partir de conchas de caranguejo calcinado apresentam-se como opções viáveis de matéria-prima e fonte catalítica para a produção ecologicamente responsável de biodiesel.

A pesquisa realizada por Khan *et al.* (2022) evidenciou que o catalisador CaO à base de concha de mexilhão, com dopagem de praseodímio (Pr), apresentou notável atividade catalítica na produção de biodiesel via transesterificação do óleo de mamona com metanol. Em condições reacionais ideais (isto é, com 7% de catalisador de óxido misto de Pr-CaO em peso, proporção metanol/óleo de 8:1 e temperatura de 65 °C), obteve-se um rendimento de 87,42%. Em contraste, a utilização de CaO calcinado não dopado resultou em um rendimento de éster metílico de ácido graxo de aproximadamente 80%.

Gaide *et al.* (2023) estudaram a utilização da concha de caracol como catalisador na reação de transesterificação do óleo de colza com metanol para produção de biodiesel. Verificou-se nas condições ótimas de reação (quantidade de catalisador de 6,06% em peso, uma razão molar de metanol para óleo de 7,51:1, tempo de 8 h, temperatura 64°C) uma converção de 98,15%.

Suryaputra *et al.* (2013) realizaram um estudo abordando a utilização de catalisadores à base de óxido de cálcio (CaO), obtido a partir de resíduos das conchas de moluscos capiz, para a síntese de biodiesel a partir do óleo de palma e metanol. Resultados promissores foram obtidos, incluindo uma conversão máxima de 93% para biodiesel, alcançada em um tempo de reação de 6 horas, utilizando uma quantidade de catalisador equivalente a 3% em peso.

O estudo realizado por Syazwani *et al.* (2016) apontou que o catalisador CaO proveniente de resíduos de amêijoia vênus apresentou uma alta quantidade de basicidade total, aproximadamente 44 vezes maior do que o catalisador CaO comercial, o que resulta em maior atividade catalítica. Além disso, as cascas calcinadas na faixa de temperatura de 800-900°C demonstraram uma área de superfície superior às das não calcinadas, conforme observado no teste BET (isoterma de Brunauer, Emmett e Teller, aplicada à adsorção de gases em testes de medição de área superficial de materiais). Nas condições ótimas de reação (65°C, razão molar metanol/óleo de palma de 15:1, tempo de reação de 6 horas e 5% em peso de óleo de catalisador), um rendimento notável de 97% de biodiesel foi alcançado. O estudo ressaltou a possibilidade de reutilização do catalisador, indicando o potencial promissor do uso de resíduos de cascas como catalisadores sustentáveis na síntese de biodiesel.

Discussão

Esses estudos revelam um cenário promissor em relação ao uso do óxido de cálcio oriundo de conchas como catalisador na produção de biodiesel. Os estudos de Syazwani *et al.* (2016) demonstraram que o óxido de cálcio oriundo de concha apresenta desempenho catalítico superior ao CaO comercial em muitos aspectos. Além disso, ressalta a alta basicidade e a área de superfície ampliada desses catalisadores, contribuindo para uma atividade catalítica mais eficiente. Isso se traduziu em rendimentos significativos de biodiesel, como evidenciado nos estudos de Suryaputra *et al.* (2013), Karkal *et al.* (2023) e Cardoso *et al.* (2020), nos quais os rendimentos de 97%, 88,56% e 93,7%, respectivamente, são notáveis utilizando o catalisador oriundo de concha.

Outra descoberta importante foi a capacidade de reutilização desses catalisadores. Gaide *et al.* (2023) demonstraram que os catalisadores derivados de conchas de caranguejo calcinado podem ser reutilizados por vários ciclos sem perda significativa de eficácia. Essa característica não apenas indica a durabilidade desses catalisadores, mas também reforça sua contribuição para a sustentabilidade da produção de biodiesel.

Em resumo, a revisão dos resultados reportados na literatura ressalta que o uso do óxido de cálcio oriundo de concha como catalisador na produção de biodiesel possui um potencial substancial. A alta

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

atividade catalítica, a reutilização viável e a origem sustentável desses catalisadores sugerem um caminho promissor para o avanço da produção de biodiesel. O desenvolvimento contínuo e a otimização desses catalisadores têm o potencial de contribuir significativamente para um futuro mais sustentável.

Conclusão

Em síntese, a investigação abrangente sobre o uso do óxido de cálcio oriundo de concha como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel destaca seu potencial notável. Sua origem diversificada, atividade catalítica eficiente e reutilização viável sugerem uma abordagem promissora para uma produção sustentável de biocombustíveis. O contínuo desenvolvimento desse catalisador pode contribuir significativamente para avanços ecoeficientes na indústria de biocombustíveis e representa uma importante alternativa para a destinação de resíduos do setor pesqueiro.

Referências

- AIGBODION, V. S. Modified of CaO - Nanoparticle Synthesized from Waste Oyster Shells with Tin Tailings as a Renewable Catalyst for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil as a Feedstock. **Chemistry Africa**, v. 6, n. 2, p. 1025–1035, 2023.
- BORAH, M. J.; DASA, A.; DASA, V.; BHUYANB, N.; DEKAA, D. Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst. **Fuel**, v. 242, n. May 2018, p. 345–354, 2019.
- CARDOSO, C. C.; CAVALCANTI, A. S.; SILVA, R. O.; JUNIOR, S. A.; SOUZA, F. P.; PASA, F. P.; PASA, V. M.; ARIASD, S.; PACHECOD, G. A. Residue-based CaO heterogeneous catalysts from crab and mollusk shells for fame production via transesterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, n. 4, p. 756–767, 2020.
- CARVALHO, J. A. M. Síntese de biodiesel utilizando óxido de cálcio advinda da concha de sururu (Perna-perna) em catalise heterogênea com adição de lítio. Dissertação mestrado, 2022.
- GAIDE, I.; MAKAREVICIENE, V.; SENDZIKIENE, E.; KAZANCEV, K. Snail Shells as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel. 2023.
- KARKAL, S. S.; RATHOD, D. R.; JAMADAR, A. S.; MAMATHA, S. S.; KUDRE, T. G. Production optimization, scale-up, and characterization of biodiesel from marine fishmeal plant oil using Portunus sanguinolentus crab shell derived heterogeneous catalyst. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 47, n. July 2022, p. 102571, 2023.
- KHAN, S. G.; HASSAN, M.; ANWAR, M.; ZESHAN, KHAN, U. M.; ZHAO, C. Mussel shell based CaO nano-catalyst doped with praseodymium to enhance biodiesel production from castor oil. **Fuel**, v. 330, n. August, 2022.
- LING, J. S. J.; TAN, Y. H.; MUBARAK, N. M.; KANSEDO, J.; SAPTORO, A.; HIPOLITO, C. N. A review of heterogeneous calcium oxide based catalyst from waste for biodiesel synthesis. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 8, p. 1–8, 2019.
- MADANI, M.; ENSHAEIEH, M.; ABDOLI, A. Single cell oil and its application for biodiesel production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 111, p. 747–756, 2017.
- NIJU, S.; ANUSHYA, C.; BALAJII, M. Process optimization for biodiesel production from Moringa

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

oleifera oil using conch shells as heterogeneous catalyst. **Environmental Progress and Sustainable Energy**, v. 38, n. 3, 2019.

NIJU, S.; BEGUM, K. M.; ANATHARAMAN, N. Enhancement of biodiesel synthesis over highly active CaO derived from natural white bivalve clam shell Enhancement of biodiesel synthesis over highly active CaO. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, n. 5, p. 633-639, 2016.

RAHMAN, W. U.; FATIMA, A.; ANWERB, A. H.; ATHARC, M.; KHANB, M. Z.; KHAND, N. A.; HALDER, G. Biodiesel synthesis from eucalyptus oil by utilizing waste egg shell derived calcium based metal oxide catalyst. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 122, p. 313–319, 2019.

SURYAPUTRA, W.; WINATA, I.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Waste capiz (*Amusium cristatum*) shell as a new heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 50, p. 795–799, 2013.

SYAZWANI, O. N.; TEOA, S. H.; ISLAMA, A.; TAUFIQ-YAP, Y. H. Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (*Tapes belcheri* S.) material for enhancement of biodiesel. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 303–315, 2016.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).