

APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO) EXTRAÍDO DO RESÍDUO DAS CASCAS DE OSTRAS (*Crassostrea Gasar*) COMO CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA COM ÁLCOOL ETÍLICO

Kassia L. R. Gomes¹; Camila De J. F. Borges²; Gilza M. P. Prazeres³; Adeiton P. Maciel⁴; Deanroger F. Azevedo⁵; Cáritas de J. S. Mendonça⁶

¹Núcleo de Combustíveis Catálise e Ambiental-Departamento de Química - Programa de pós-graduação em química (CCET-UFMA). ²Núcleo de Combustíveis Catálise e Ambiental-Departamento de Química - Programa de pós-graduação em química (CCET-UFMA). ³Núcleo de Combustíveis Catálise e Ambiental-Departamento de Química (CCET-UFMA). ⁴Núcleo de Combustíveis Catálise e Ambiental-Departamento de Química (CCET-UFMA). ⁵Núcleo de Combustíveis Catálise e Ambiental-Departamento de Química (CCET-UFMA). ⁶Núcleo de Combustíveis Catálise e Ambiental-Departamento de Química - Programa de pós-graduação em energia e ambiente (CCET-UFMA).

Palavras-Chave: Pó de ostra, catalise heterogênea, Biocombustível.

Introdução

As preocupantes questões ambientais nos levam a refletir sobre a urgência na transição energética, para fontes de energia alternativas que sejam mais limpas e renováveis. Investir em biocombustíveis, como o biodiesel, é um caminho promissor para alcançar esse objetivo (RAMOS et al, 2017). A fim de garantir os desafios ambientais de maneira sustentável, tem empregados tecnologias mais eficientes para a síntese do biodiesel a partir de matérias-primas orgânicas, como óleos vegetais, através do mecanismo de reação transesterificação dos óleos vegetais com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (KALITA et al, 2022).

A espécie mais comum no litoral do Brasil é a ostra do mangue (*Crassostrea gasar*), elas habitam em águas salgadas ou salobras. As ostras, contêm um alto teor de carbonato de cálcio no pó de suas cascas (KALITA et al, 2022). Quando submetido a altas temperaturas, esse carbonato de cálcio atua como um agente transformador, convertendo-se em óxido de cálcio (CaO). O processo ocorre sem a necessidade de uso de produtos químicos adicionais, o que amplia o leque de aplicações possíveis (KALITA et al, 2022).

O óxido de cálcio vai além de suas utilizações tradicionais, como na produção de cimento, cal e materiais cerâmicos, e tem despertado interesse em pesquisas científicas por suas propriedades adicionais, algumas delas incluem atividade antibacteriana (RHODEN et al, 2019), modificação por ferro para melhorar a absorção de arsênio em solução e sólidos contaminados (OLIVEIRA, 2018), e principalmente como catalisador na produção de biodiesel (CHEN, LIN, LI et al 2015; VIEIRA et al, 2017; TORRES-QUIROZ et al, 2023).

As conchas de ostra têm sido objeto de estudo em diversas áreas. Aproximadamente um milhão de toneladas métricas de resíduos de cascas de ostras são produzidas anualmente em todo o mundo. Do ponto de vista econômico, há interesses em aproveitar os sistemas de logística reversa das conchas de ostras marinhas, sendo possível agregar valor ao produto, mesmo após sua finalidade original como lixo. Essa responsabilidade social e ambiental deve refletir compromisso com valores, condutas e procedimentos que incentivem melhorias

contínuas (DE LIMA et al, 2022). Diante desse cenário, torna-se relevante investigar o aproveitamento desses resíduos de conchas de ostra (NATTASAK, 2022).

O propósito deste estudo foi desenvolver um catalisador a partir do pó de conchas de ostras (*Crassostrea gasar*), por meio da síntese e caracterização do óxido de cálcio (CaO), e avaliar sua eficácia nas reações de transesterificação utilizando óleo de soja e álcool etílico.

Material e Métodos

Materiais

O material de base, constituído por pó de conchas de ostra, foi obtido em comércio situado no município São José de Ribamar, situado a cerca de 36 quilômetros de distância de São Luís-MA. Os principais reagentes utilizados foram: Álcool etílico (99,8 %), Hexano (65 %) e Isooctano (99,8%), Éter etílico (98%) foram adquiridos da ISOFAR; Nonadecanoato de metila (padrão analítico com $\geq 98,0$ %) SIGMA.

Soluções: Hidróxido de sódio NaOH (0,1 M), Iodeto de potássio KI (15%), Ácido clorídrico HCl (0,5 M) e Hidróxido de potássio KOH (4%); e o Óleo de soja refinado da marca Lisa, comercial.

Preparo do Material

Os catalisadores foram preparados pela decomposição térmica do carbonato de cálcio, gerando o óxido de cálcio e dióxido de carbono, conforme a reação abaixo:



As cascas das ostras foram lavadas, triturados e o pó, obtido submetido ao processo de calcinação a temperaturas de 850 °C e 950 °C durante 4 horas em um forno mufla. Utilizou-se uma peneira de 100 mesh para análise e controles granulométricos do pó.

Caracterização do Pó de Conchas de Ostras

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os catalisadores foram analisados através da Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR-Prestige – 21) da Marca Shimadzu, utilizando como suporte pastilhas de KBr (previamente seco em estufa a 100 °C, por 1 hora). Pastilhas com hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio comercial, utilizados como material de referência. As medidas realizadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para caracterização morfológica dos catalisadores foram obtidas micrografias em um Microscópio Eletrônico de Varredura da Marca HITACHI TM3, equipado com um Espectrômetro de Energia Dispersiva de raios X (EDX) para análise elementar, com ampliações em 100, 500, 1000, 2000 e 5000x.

Caracterização do Óleo de Soja

As avaliações físico-químicas e análise das propriedades e qualidades do óleo de soja incluíram os parâmetros de índice de acidez, índice de peróxido, índice de saponificação e densidade. As análises foram conduzidas em triplicatas;

Produção e Caracterização dos Produtos Reacionais

Ensaio Catalítico

Os experimentos foram conduzidos em um reator Parr de aço inoxidável (Modelo 4561) com um controlador (Modelo 4842) ambos da mesma marca. A mistura reacional, composta por óleo, álcool etílico e catalisador, foi agitada de forma contínua, no tempo de 6h e temperatura de 78 °C. Após a etapa de reação, a mistura foi transferida para tubos Falcon de 45 mL e submetida à centrifugação a 3600 rpm por 30 minutos, visando à separação do catalisador. Em seguida, o sobrenadante foi rotavevaporado para remoção do excesso de álcool. Em seguida material, foi seco em estufa a 110 °C por uma hora. Por fim, pesado para determinar o rendimento.

Cromatografia em Camada Delgada (CCD)

Na etapa subsequente à síntese do biodiesel, foi realizada a análise qualitativa do produto reacional por meio de Cromatografia em Camada Delgada (CCD), utilizando placas de TLC de sílica gel da Analytical Chromatography. A composição do eluente empregada foi: hexano, éter etílico e ácido acético, na proporção de 8:2:0,2.

Cromatografia a Gás acoplada a Espectrometria de Massas (CG-EM)

O produto da reação de transesterificação, foi analisado em um Cromatógrafo a Gás (CG-2010) acoplado ao Espectrômetro de Massas (CG-EM QP2010 Plus), ambos da Shimadzu, utilizando uma coluna capilar ZB-FFAP (30m x 0,25 mm x 0,25 µm). O Hélio foi utilizado como gás de arraste velocidade linear de 30 cm/sec e fluxo da coluna 1,0 mL/min.

Cromatografia a Gás com Detector de Ionização em Chama (CG-FID)

O teor de ésteres foi determinado segundo a norma EN14103 (14103:2011, 2011) utilizando um Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização em Chama (GC-FID) da marca Shimadzu, com uma coluna apolar de sílica fundida (30m x 0,25 mm x 0,25 µm) da Supelco.

O padrão interno utilizado foi o Nonadecanoato de Metila, solubilizado no solvente isooctano. A temperatura do forno: 60 °C por 2 min, rampa de aquecimento até 200 °C (10 °C/min), nova rampa de aquecimento até 240 °C (5 °C/min), permanecendo na temperatura final por mais 7 min. A temperatura do injetor e detector, ambos a 250 °C, fluxo de gás de arraste (H₂) de 2mL/min e razão de split de 100.

Resultados e Discussão

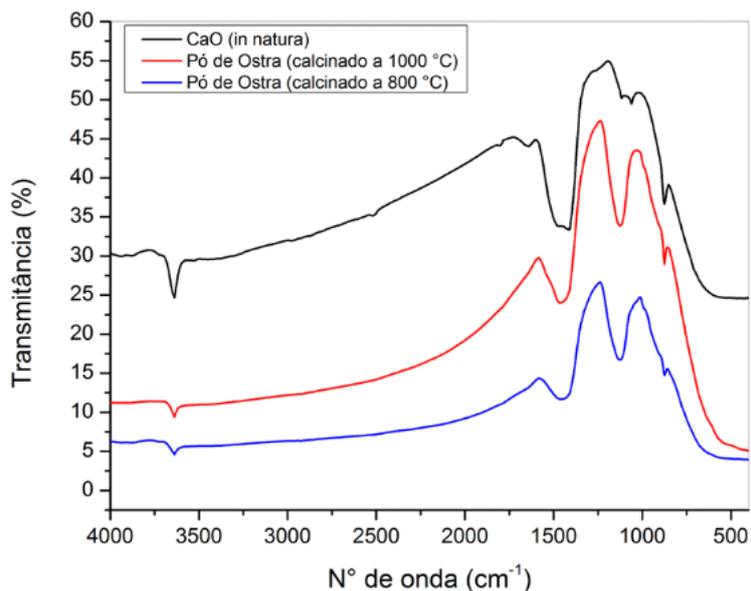
Caracterização do Catalisador

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR apresentados na Figura 1 incluem amostras de pó de conchas de ostras in natura, correspondendo ao carbonato de cálcio (a), que exibiram modos vibracionais na faixa de 1400-1600 cm⁻¹, associados aos estiramentos das ligações (C=O) no carbonato de cálcio (NAGABHUASHANA et al, 2017). A amostra de pó de ostra calcinada a 800°C (b) apresentou estiramentos entre 3472-3642 cm⁻¹, indicando a presença de hidróxido de cálcio (SHOBANA et al, 2023). Já na amostra de pó de ostra calcinada a 1000°C (c), observa-se o desaparecimento das bandas correspondentes aos estiramentos da hidroxila (O-H), assumindo

um perfil espectral semelhante ao do CaO comercial, caracterizado por uma banda fraca próxima a 800 cm^{-1} , atribuída às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações (O-C-O) (WANG et al, 2022).

Figura 1- Espectros de FTIR para o pó de ostra in natura, e calcinado a 850°C e 950°C

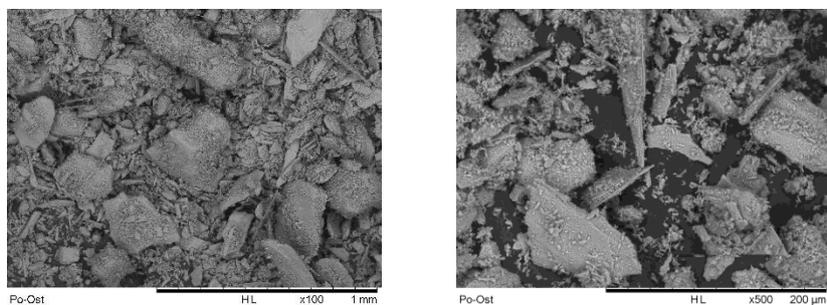


Fonte: próprio autor.

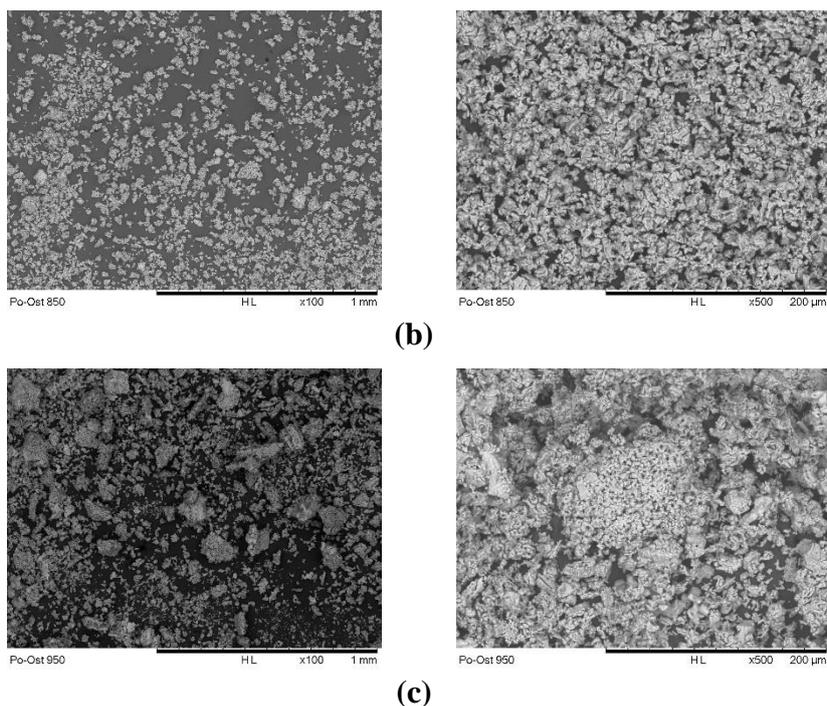
4.1.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) exibidas na Figura 2 correspondem às amostras de pó de conchas de ostras in natura e calcinadas a 850°C e 950°C . Observou-se uma modificação na superfície do material, comprovando que a calcinação nas duas temperaturas foi efetiva.

Figura 2 - Análise do MEV do pó de conchas de ostra in natura (a); calcinada a 850°C (b) e calcinada a 950°C (c)



(a)

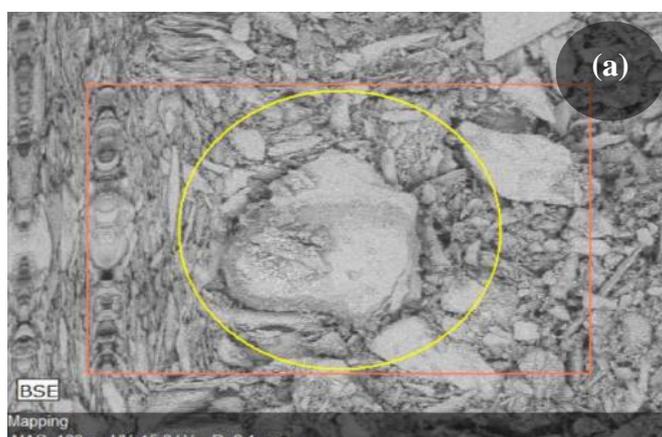


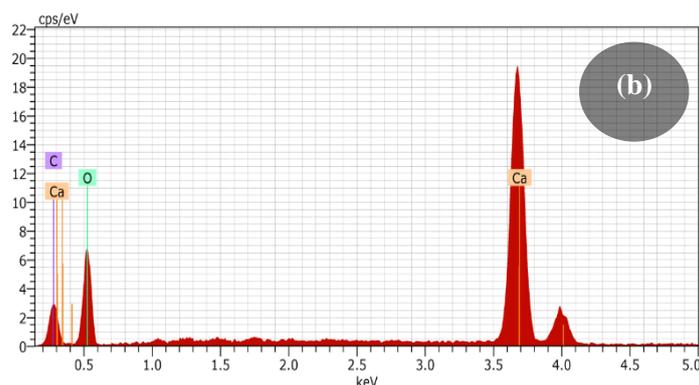
Fonte - próprio autor.

O intuito dessas imagens é evidenciar as alterações morfológicas na superfície do pó, utilizado na síntese do catalisador, óxido de cálcio. A micrografia da Figura 2a revela uma morfologia heterogênea, com aglomerados porosos e blocos densos, característicos da presença de CaCO_3 , as camadas lamelares internas são típicas da estrutura cristalina das conchas, composta principalmente de calcita (WANG et al, 2022). As Figuras 2b e 2c apresentam uma transformação notável na morfologia, com aglomerados de tamanhos variados e partículas de Ca^{2+} espalhadas pela superfície do material (TRAN, ANANTHAKRISHNAN, TUNG, 2023).

Esse efeito é mais pronunciado no material calcinado a 950°C , conforme evidenciado pelas imagens obtidas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A análise por EDS revelou a composição elementar, confirmando a presença de partículas de cálcio, como mostra Figura 3 e observado em outros estudos (ROZINA et al, 2022).

Figura 3 - Micrografia de campo analisado (a); Composição do campo analisado (b)





Fonte - próprio autor

Caracterização do Óleo de Soja

Foram avaliados os parâmetros físico-químico no óleo de soja como a acidez, peróxido, saponificação e densidade cujos dados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros analíticos físico-químicos do óleo de soja.

ÍNDICES	RESULTADOS	REFERÊNCIAS
Acidez (mg KOH g ⁻¹)	3,48	0,6 mg KOH/g
Peróxido (meq kg ⁻¹)	6,30	Até 10 meq kg ⁻¹
Saponificação (mg KOH g ⁻¹)	187,18	180-200
Densidade (g cm ⁻³ ; a 25 °C)	1,10	0,93 kg/dm ³

Valores de Referência: IAL - Instituto Adolfo Lutz

Com relação ao índice de acidez do óleo de soja, o valor encontrado foi superior ao descrito na referência. Fatores como rancidez causada por enzimas, umidade acelerada, aquecimento e luz, também podem contribuir para um elevado teor desse parâmetro.

O valor para o índice de peróxido, que é o produto da oxidação da gordura do óleo, foi considerado aceitável de acordo com a norma. Quanto ao índice de saponificação, que expressa o número em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra, o óleo de soja apresentou um comportamento favorável, conforme a literatura. A densidade é utilizada como um parâmetro para verificar adulterações em óleos devido à adição de água e outras substâncias. No caso do óleo de soja, os resultados estão de acordo com o índice de aceitação da Norma (AJALA et al, 2022).

Ensaio Catalítico

A Tabela 2 apresenta os resultados dos produtos das reações de transesterificação catalisadas por CaO.

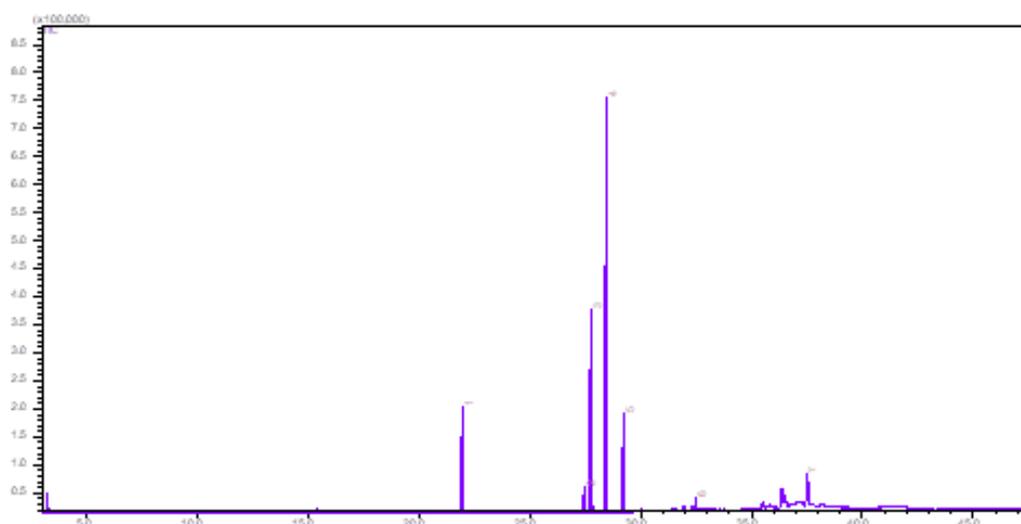
Tabela 2 – Dados dos teores de Ésteres por CG-FID

Reação	T ^o c calcinação do catalisador	(%) Catalisador	Teor de Éster (%)
R1	850	3	22,9
R2	850	3	8,7

R3	950	3	75,2
R4	950	3	83,2
R5	850	5	3,1
R6	850	5	1,7
R7	950	5	4,5
R8	950	5	4,2

Com base nos resultados apresentados na Tabela 2, foi escolhida a Reação com melhor rendimento e condição catalítica, para análise cromatográfica no GC-MS. Na Figura 4 é possível observar o cromatograma de íons totais e na Tabela 3 os dados gerados no GC-MS para R4.

Figura 4 - Perfil cromatográfico do biodiesel etílico de soja. (R/M= 1:9, 950 °C, 6H)



Fonte - próprio autor.

Tabela 3 - Componentes majoritários do BES obtidos no CG-MS (R3 950 °C, CAT 3%)

PICO	RT (min)	ÁREA	ÁREA (%)	Biblioteca NIST (08)
1	13.754	11207344	15,84	Palmitato de Etila (C18:1)
3	17.032	5798647	8,20	Estearato de Etila (C18:0)
4	17.251	17430838	24,64	Oleato de Etila (C18:1)
6	17.915	24343066	34,40	Linoleato de Etila (C18:2)
7	18.555	5354188	7,57	Linolenato de Etila (C18:3)

O linoleato de soja foi identificado como o éster majoritário, seguido pelo oleato e pelo palmitato de soja. Essa composição está em conformidade com dados da Literatura, pois os ácidos graxos correspondentes são os principais componentes do perfil químico do óleo de soja (IAL, 2008).

Os resultados qualitativos e quantitativos apresentados na Tabela 3, com base nas análises de CG-MS e comparados com a biblioteca NIST 08 do equipamento, indicam que o catalisador submetido à calcinação a 950°C alcançou uma conversão de ésteres de 83,2%. Embora esse resultado seja promissor, ele ainda está abaixo do valor exigido pela norma

européia EN 14214 e pela Resolução RANP 07/08, que estabelece um teor mínimo de 96,5% de ésteres em massa para o biodiesel. Assim, é necessário otimizar os parâmetros reacionais para atingir a qualidade exigida para o uso como combustível.

O teor de ésteres metílicos no biodiesel, conforme estabelecido pela norma EN 14214 e pela RANP 07/08, deve ser determinado pelo método cromatográfico EN ISO 14103, garantindo a conformidade com a porcentagem mínima de 96,5% em massa para a comercialização do produto. Com base nos dados experimentais, o catalisador apresenta potencial, mas requer ajustes adicionais para cumprir essa especificação.

Conclusões

Com base nos dados apresentados o catalisador (CaO) foi sintetizado a partir do resíduo de pó de cascas de ostras e sua aplicação na reação de transesterificação mostrou-se eficiente, alcançando excelentes rendimentos, em condições otimizadas, ele pode ser considerado um catalisador promissor para a produção de biodiesel, já que apresentou um teor de ésteres de 83,2%.

Agradecimentos

Gostaríamos de expressar nossa gratidão à Universidade Federal do Maranhão (UFMA) e ao Núcleo de Combustíveis, Catálise e Ambiental (NCCA). Agradecemos especialmente ao professor Dr. Adeilton Pereira Maciel, coordenador do NCCA, e aos professores Gilza Prazeres e Márcio Almeida, cujo apoio foi essencial para a realização desta pesquisa. Estendemos também nossos agradecimentos ao laboratório BIOMMA-UFMA, representado pelo professor José Bauer, pela colaboração nas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), bem como ao laboratório CAMQ pela assistência prestada durante o desenvolvimento desse trabalho.

Referências

AJALA, E. O. et al. Optimisation of CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-based catalysts performance for methanolysis of waste lard for biodiesel production using response surface methodology and meta-heuristic algorithms. **Fuel Processing Technology**, v. 226, p. 107066, fev. 2022.

CARDOSO, T. et al. Uma revisão da utilização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel. **Braz. Ap. Sci. Rev.**, v. 4, n. 1, p. 240-276, 2020.

CHEN, Y. C.; LIN, C. L.; LI, C. T. e outros. Transformação estrutural de conchas de ostras, moluscos duros e ouriços-do-mar após calcinação e sua atividade antibacteriana contra microrganismos de origem alimentar. **Fisheries science**, v. 81, p. 787-794, 2015. <https://doi.org/10.1007/s12562-015-0892-5>.

CHOLAPANDIAN, K.; GURUNATHAN, B.; RAJENDRAN, N. Investigation of CaO nanocatalyst synthesized from *Acalypha indica* leaves and its application in biodiesel production using waste cooking oil. **Fuel**, v. 312, p. 122958, mar. 2022.

DE LIMA, V. Z. et al. Logística reversa de conchas de ostras marinhas. **Revista Livre de Sustentabilidade e Empreendedorismo**, v. 7, n. 6, p. 178-197, 2022.

IAL - Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. São Paulo: IAL, 2008.

MACEDO, I.; NOGUEIRA, L. Assessment of ethanol production expansion in Brazil. **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**, Brasília, DF, Brazil (in Portuguese, with abstract in English), 2004.

NAGABHUASHANA, K. et al. Thermoluminescence Properties of CaO powder obtained from Chicken eggshells. **Journal Radiation Physics and Chemistry**, v. 138, p. 54-59, 2017.

NATTASAK, S. Effect of calcination temperature on structure and characteristics of calcium oxide powder derived from marine shell waste. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 26, n. 2, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2022.101441>.

NETO, J. et al. Óleo e azeite de coco babaçu (*Orbignya speciosa* Mart.) como matérias-primas para produção de biodiesel. **Revista Íon**, v. 34, n. 2, Colômbia, 2021.

OLIVEIRA, N. **Caracterização da farinha do mesocarpo e do óleo das amêndoas de Babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart) obtidos via extração com fluido supercrítico e líquido pressurizado; estudos pré-clínicos e toxicológicos**. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, 2018.

KALITA, Pinaki et al. Biodiesel as renewable biofuel produced via enzyme-based catalyzed transesterification. **Energy Nexus**, v. 6, p. 100087, 2022.

pi, A. et al. Tecnologias de Produção de Biodiesel. **Revista Virtual da Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2017.

RHODEN, A. et al. Análise das Tendências de Oferta e Demanda para o Grão, Farelo e Óleo de Soja no Brasil e nos Principais Mercados Globais. **Desenvolvimento em Questão**, n. 51, ano 18, 2019.

ROZINA et al. Sustainable and eco-friendly synthesis of biodiesel from novel and non-edible seed oil of *Monotheca buxifolia* using green nano-catalyst of calcium oxide. **Energy Conversion and Management: X**, v. 13, p. 100142, 1 jan. 2022.

SHOBANA, R. et al. Biodiesel production from *Capparis spinosa* L seed oil using calcium oxide as a heterogeneous catalyst derived from oyster shell. **Materials Today: Proceedings**, v. 80, p. 3216-3220, 2023.

SOLOMON, Y.; GIRMA, E.; ANCHA VENKATA RAMAYYA. Amalgamation and Optimization of FAEE Biodiesel Fuel from *Croton macrostachyus hochst. ex Delile* Seed oil Utilizing Solid Calcium Oxide-Chicken Eggshell Squander as a Heterogeneous Catalyst. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2022, p. 1-11, 10 dez. 2022.

TORRES-QUIROZ, C.; DISSANAYAKE, J.; PARK, J. Pó de casca de ostra modificado com sulfato de ferro (II) heptahidratado para melhorar a absorção de arsênio em solução e em solos contaminados. **Environ Sci Pollut Res**, v. 30, p. 37029-37038, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24831-7>.

TRAN, Q. T. P.; ANANTHAKRISHNAN, B.; TUNG, H. Study on antibacterial properties of heated oyster shell particle against *Bacillus subtilis* spores in rainwater by response surface methodology based on central composite design. **Journal of Water and Health**, v. 21, n. 3, p. 372-384, 2023.



63º Congresso Brasileiro de Química
05 a 08 de novembro de 2024
Salvador - BA

VIEIRA, L. et al. Obtenção de óxido de cálcio a partir da casca do ovo. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 03, n. 8, p. 1159-1166, 2017.

WANG, Y. et al. Efficient production of biodiesel at low temperature using highly active bifunctional Na-Fe-Ca nanocatalyst from blast furnace waste. **Fuel**, v. 322, p. 124168, 2022.