SÍNTESE DE CATALISADOR À BASE DE CASCA DE OVO APLICADO À PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Beatriz de Souza Gonçalves Proença[1], Andresa Carla Feihrmann[2], Lúcio Cardozo Filho[3], Stéphani Caroline Beneti[4]

[1]Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciências de Alimentos, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR. beatriz_proenca@hotmail.com
[2]Docente, Doutora, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR. andresafeihrmann@gmail.com
[3]Docente, Doutor, Universidade Estadual de Maringá – UEM. Maringá-PR. lcfilho@uem.br
[4]Docente, Doutora, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Campo Mourão-PR. stephanibeneti@yahoo.com.br

RESUMO

O biodiesel tem se mostrado um meio alternativo promissor com relação ao suprimento da crescente demanda por energia, bem como para a produção energética limpa. Todavia, estudos relatam que o processo de produção de biodiesel tem se tornado inviável devido aos altos custos com as matérias-primas empregadas, especialmente em relação aos catalisadores. Com intuito de tornar o processo de produção do biodiesel mais acessível em relação ao custo, foi sintetizado um catalisador por meio de calcinação da casca de ovo, foi efetuada a caracterização adequado deste, e, posteriormente testes foram realizados para comprovar a eficiência deste. Para tal, foi utilizado um sistema composto por um reator em batelada e após as reações as amostras foram analisadas por meio de cromatografia gasosa para em seguida calcular a conversão em ésteres. O presente estudo visa produção de um catalisador a base de casca de ovo, aplicado à produção de ésteres metílicos utilizando óleo da semente de macaúba e metanol. A condição estabelecida para realizar as reações, gerou um teor em ésteres em torno de 89% viabilizando o processo.

PALAVRAS-CHAVE: Calcinação; Catálise heterogênea; Ésteres metílicos.

1 INTRODUÇÃO

A energia é um recurso fundamental para sociedade em geral, cerca de 85 % do total de energia no mundo, é proveniente de recursos fósseis, esses recursos são considerados não renováveis e vem causando grande preocupação no que se refere a sua disponibilidade à longo prazo para suprir a demanda energética (FAROOQ, et al., 2018).

A população está cada vez mais preocupada com aspectos referentes à poluição ambiental e os meios para minimiza-la. As energias renováveis como biodiesel são considerados promissores para substituição das energias fósseis, tendo em vista que são superiores principalmente em questão ambiental e de saúde da população (GONÇALVES, et al., 2016).

O biodiesel é considerado uma boa alternativa, principalmente pela sua disponibilidade em grande volume, biodegradabilidade, além de ser oxigenado, atóxico e ambientalmente correto. Há algumas vantagens do biodiesel quando comparado com diesel convencional, como maior número de cetano, quase nenhum enxofre e nenhum composto aromático e, ainda, contém 10-11 % de oxigênio por peso. Essas características favorecem a diminuição da emissão de hidrocarbonetos, monóxido de carbono, e outras partículas prejudiciais (HASAN; RAHMAN, 2017).

Biodiesel (ésteres metílicos de ácido graxo, FAME e ou ésteres etílicos de ácidos graxos, FAEE) é comumente produzido por reação direta de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool na presença de um catalisador (ROSCHAT et al., 2016).

Levando em consideração que os altos custos de produção limitam a implementação do biocombustível, há uma extrema necessidade do uso de catalisadores e materiais alternativos mais acessível em relação ao custo, tornando o biodiesel economicamente competitivo no mercado (TODESCHINI et al., 2016). Nesse sentido, o catalisador a base de casca de ovo que será apresentado ao longo deste, irá atuar de forma positiva tornando

o processo mais barato e ainda agregando valor à um produto considerado resíduo que seria descartado.

Existem diversos métodos para produção de biodiesel, entretanto, a transesterificação é o meio mais utilizado pois proporciona alta conversão, bom rendimento, melhora as características do combustível. Para realizar as reações de transesterificação, em geral utilizam-se catalisadores homogêneos, porém, estes possuem muitos agravantes como formação de sabão nas reações, produção de água residual e corrosão do reator. Para resolver os inconvenientes em relação à catalise homogênea e reduzir os custos há um incentivo do uso de catalisadores heterogêneos (FAROOQ, et al., 2018).

Os catalisadores heterogêneos oferecem diversas vantagens como menor consumo de energia e custo mais baixo além da fácil separação do catalisador e consequentemente não geração de efluentes líquidos. Diversos estudos estão incentivando a produção de catalisadores heterogêneos derivados de fontes naturais como conchas de ostras, cascas de caranguejo, resíduos ossos de animais, cascas de ovo. A vantagem nesse processo é agregar valor a um resíduo e resolver os problemas referentes a deposição incorreta destes. Dessa forma, estes podem ser reciclados para serem utilizados como catalisadores já que são compostos principalmente de carbonato de cálcio que após calcinação se convertem em óxido de cálcio, considerado promissor (LEE, et al., 2015).

O óxido de cálcio tem atraído este interesse como catalisador das reações de formação do biodiesel devido ao fato de que apresenta menor toxicidade, baixa solubilidade em metanol, alta atividade catalítica, baixo custo já que são derivados de recursos naturais e resíduos, facilidade de separação após as reações e ainda pode ser utilizada condições brandas para produção do biodiesel (FAROOQ, et al., 2018).

Diante dos pontos evidenciados, este trabalho tem como objetivo a síntese de um catalisador por meio da calcinação da casca de ovo e posterior aplicação na produção de biodiesel a partir do óleo da semente de macaúba utilizando catalisador ambientalmente correto, de baixo custo para que o processo de produção do biodiesel se torne acessível principalmente em relação ao custo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Foram empregados no procedimento experimental, cascas de ovos obtidas por meio de doação no comércio da cidade de Maringá, óleo da semente de macaúba, produzido pela *Cooperativa* de Agricultores Familiares e Agroextrativista Ambiental do Vale do *Riachão*, localizada em Montes Claros (MG), metanol de pureza 99,8%, da marca Fmaia, bem como sistema contendo reator em modo batelada.

2.2 PREPARO DO CATALISADOR

Para preparar o catalisador, foram coletadas as cascas de ovo, estas foram quebradas em partículas menores, lavadas com água destilada e detergente líquido neutro para retirada de impurezas. Posteriormente, foram secas (em estufa a 105 °C para retirar umidade e não causar interferências na calcinação), trituradas e por fim, levadas ao forno mufla em cadinhos previamente calcinados. A calcinação das amostras foi realizada com rampa de aquecimento de 600-900 ºC com aumento de 10 $^{o}C.min^{-1}$, conforme recomendado por Buasri, et al. (2013), na Figura 1.

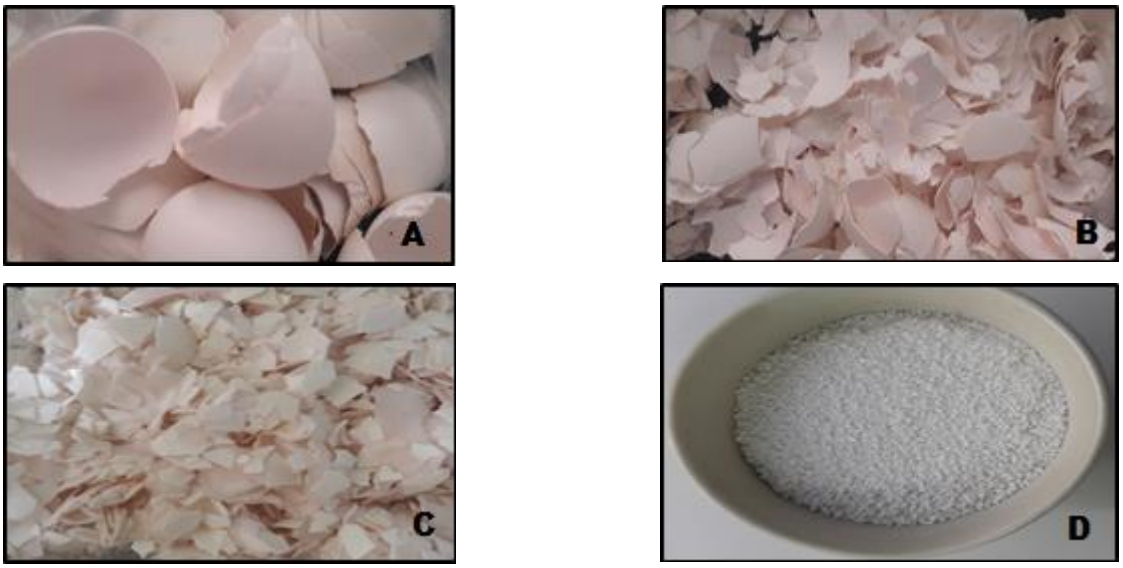

Figura 1: Processo de produção do catalisador. Em casca de ovo in natura, em B as cascas quebradas em partículas menores, em C após lavadas e por fim, em D após calcinadas e prontas para uso como catalisador da reação.

Foi realizada a caracterização por difração de raios X (DRX) do catalisador de casca de ovo, onde a análise foi realizada no catalisador após ser calcinado e antes de ser utilizado nas reações. Para tal, utilizou-se um difratômetro de raios X com radiação CuKα em uma gama de 20° a 80° com um tamanho de passo de 0,04° a uma velocidade de 3 ° / min. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi utilizado para observar a estrutura da casca de ovo calcinada, utilizando amostra de catalisador padrão (antes da reação) e após a reação na melhor condição encontrada.

2.3 REAÇÕES PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Para realizar as reações visando a produção de biocombustível em reator batelada, foi utilizado um sistema simples composto por um reator de vidro conectado à um banho termostático bem como à um sistema de refluxo e uma placa de agitação magnética. Foram realizadas duas reações de 6 horas, estabelecendo uma temperatura fixa de 65 ºC, uma quantidade de catalisador de 10% na primeira reação e na segunda reação de 20 % em cima do peso do óleo e uma razão molar fixa entre óleo e metanol de 1:15. Sendo que estes parâmetros foram baseados em condições ótimas nos estudos de Buasri et al. (2013).

Após a coleta das amostras, foi necessário depositar o frasco contendo a mistura catalítica, em uma superfície plana, visando a decantação do catalisador sintetizado e posterior filtração, com intuito separação do catalisador da mistura reacional.

2.4 CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Com intuito de determinar o teor de ésteres resultantes do processo, utilizou-se o procedimento padrão de acordo com a Normativa Europeia EN 14103 (2002), do Comitê Europeu para Padronizações.

As amostras foram preparadas em duplicatas. Foi utilizado 1 µL de cada amostra para injeção no cromatógrafo gasoso (CG/FID, modelo CG 2010 Plus, da marca Shimadzu), com injetor automático (Modelo AOC-20i, da marca Shimadzu), utilizando a coluna do modelo DB-WAX (30 m x 0,22 mm x 0,25 µm).

Após efetuada as injeções em CG e a leitura dos padrões dos componentes majoritários do biodiesel metílico do óleo da semente de macaúba, foi possível calcular o teor em ésteres (ésteres %) utilizando-se a equação (1):

$$\text{Teor de ésteres metílicos (\%)} = \left[\frac{(\sum A) - APi}{APi} * \frac{CPi}{Camostra}\right] * 100 \quad (1)$$

Onde:

Teor de ésteres metílicos = denota o teor em massa de ésteres metílicos da amostra;

∑A = Somatório das áreas correspondentes aos picos dos ésteres e do padrão interno (C17:0);

APi = Área do padrão interno (C17:0 –Heptadecanoato de metila);

CPi=Concentração do padrão Interno na amostra injetada [mg.L^{-1})];

$C_{amostra}$ =Concentração da amostra injetada [mg.L^{-1}].

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após as calcinações da casca de ovo, foi obtido um teor médio de cinzas de 73,72±3,59. Quanto aos resultados referentes a caracterização do catalisador sintetizado a partir da casca de ovo, sendo estas as análises de DRX e MEV. Observando o diagrama da análise de DRX (Figura 2), pode-se notar que na amostra padrão (catalisador antes das reações) há carbonato de cálcio e hidróxido de cálcio, algumas partículas podem ter sofrido calcinação incompleta e ainda terem moléculas de carbonato como também é observado no estudo de Farooq et al. (2018), onde foi verificado em temperatura de calcinação de 700 °C a presença de carbonato alegando calcinação incompleta. A maior parte das partículas (confirmado pelo maior pico), há hidróxido de cálcio. Goli e Sahu (2018), também constataram a presença de hidróxido de cálcio na casca de ovo calcinada em temperatura de 800 °C.

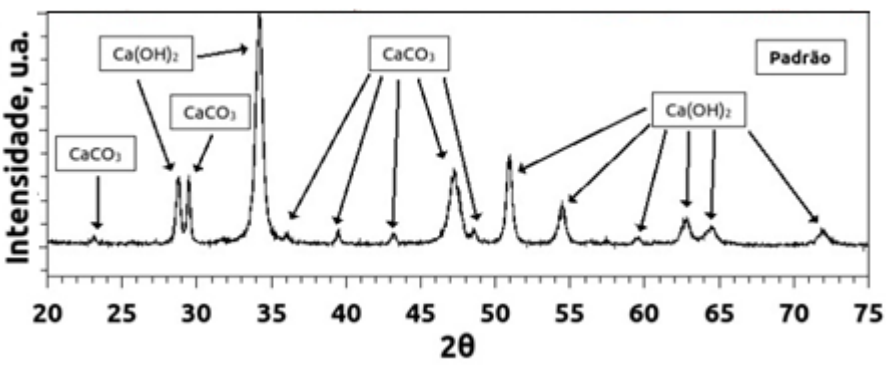

Figura 2: Diagrama do DRX do catalisador antes e após as reações.

A morfologia do catalisador a base de casca de ovo foi avaliada por meio de Microscopia Eletrônica de varredura com amplitude de 5000 x. Pode-se observar por meio das imagens obtidas após o MEV (disposta na Figura 3), que antes das reações o catalisador possui estruturas em forma de bastonetes e sítios ativos maiores, e, partes mais iluminadas pode significar a calcinação incompleta da amostra o que foi confirmado com o DRX. Após as reações os sítios são menores e a estrutura já não possui uma forma bem definida. Todavia, ambas estruturas apresentam tamanhos e formatos distintos. A estrutura B, possui arranjo semelhante ao apresentado por Rodrigues e Ávila (2017), entretanto os poros são menores neste caso.

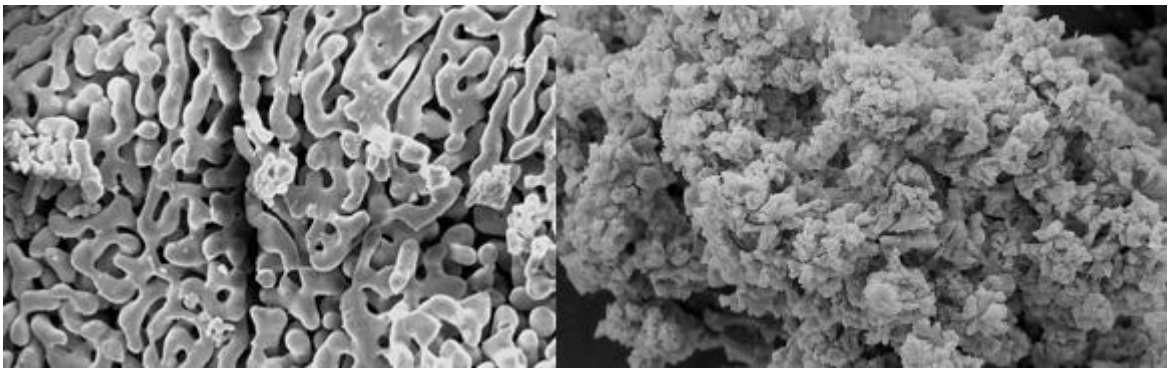

Figura 3: MEV do catalisador, antes das reações (A), após a reação (B), da condição de 1:15 de razão molar, 10 % de catalisador e 65 °C de temperatura.

Quanto as reações, como já mencionado, utilizou-se um reator operando em modo batelada, com temperatura mais branda de 65 °C, razão molar de 1:15 e 6 horas de reação consecutivas. Foram testadas 2 condições em uma delas utilizando 20% de catalisador e em outra 10% mantendo fixos os parâmetros descritos acima.
Então, os resultados das reações em batelada mostraram-se crescente no teor em ésteres metílicos ao longo de 6 h de condução experimental. Os resultados de teor em ésteres encontram-se dispostos na Tabela 1.

Tabela 1: Resultado do experimento em reator batelada, com 20% e 10% de catalisador.

Tempo (h)	Razão Molar (Óleo:Metanol)	Temperatura (ºC)	(%) Ésteres com 20% de catalisador	(%) Ésteres com 10% de catalisador
0	1:15	65	2,75952	3,24498
0,5	1:15	65	1,00734	2,19124
1	1:15	65	5,87394	51,338
2	1:15	65	49,4531	76,8103
3	1:15	65	57,9729	78,1187
4	1:15	65	87,0668	74,5055
6	1:15	65	88,1703	89,6345

A partir da Tabela 1, foi possível construir um gráfico com as duas curvas para melhor demonstrar o aumento do teor em ésteres com o tempo. O gráfico pode ser observado na Figura 4.

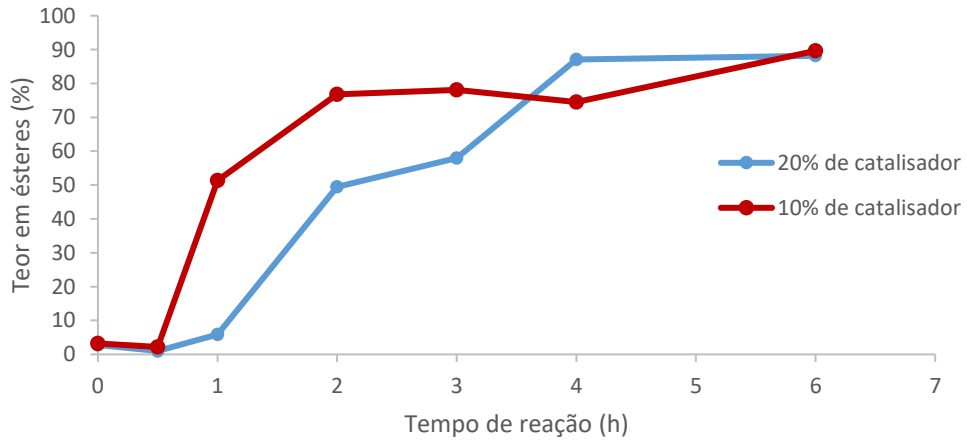

Figura 4: Teor de ésteres com o tempo comparando a reação utilizando 20 e 10% de catalisador.

Como foi verificado na Tabela 1 e na Figura 4, as reações com 20 % e 10 % de catalisador geraram praticamente a mesma quantidade de ésteres. Todavia, ficou claro que nos próximos experimentos seria possível manter a quantidade de catalisador em 10 % ou até mesmo diminuir essa quantidade, a quantidade excessiva de catalisador pode atrapalhar a reação de transesterificação, já que a mesma é reversível.

Correia et al., (2014), fez estudos utilizando casca de caranguejo e casca de ovo como catalisador, óleo de girassol e metanol para reação de transesterificação. Para sintetizar o catalisador, a calcinação ocorreu em 900 °C durante 2 horas, e a conversão alcançada com casca de caranguejo foi de 83,10 % em 4 horas de reação, com 3% em peso de catalisador e 1:6 de razão molar. Já com a casca de ovo, a conversão foi de 97,75 em 3 horas de reação, também com 3 % de catalisador em cima da mistura reacional e 1:9 de razão molar.

Buasri, et al., (2013), estudaram a conversão do óleo de palma em ésteres, utilizando 20 % de catalisador (em relação ao óleo) a base de casca de ovo, 1:9 de razão molar (óleo:metanol) e em 4 horas de reação a 65 °C, alcançaram um rendimento máximo de 92,92%. Resultados estes que estão próximos aos encontrados nesse estudo, na qual a máxima conversão foi 89 % utilizando parâmetros semelhantes.

Viriya-empikul, et al. (2012), utilizaram óleo de palma refinado para produção de biodiesel, com catalisador produzido por calcinação da casca de ovo, sendo a calcinação realizada a 800 °C (2-4 horas) e as reações ocorreram a 60 °C durante 2 horas com 10 % de catalisador em cima da mistura reacional e uma razão molar de 1:18, chegando assim com essas variáveis a um teor de ésteres de 94,1 %.

Outros estudos como de Boro, Thakur e Deka (2011) chegaram em 90 % de ésteres, com temperatura de 60±5 °C, 3 % de catalisador em cima da mistura reacional, 1:9 de razão molar e 6 horas de reação. Utilizando óleo de mostarda e catalisador a base de casca de *Turbonilla striatula* que é uma espécie de molusco.

Comparando este estudo com os demais apresentados, pode-se dizer que a conversão encontrada esta condizente e alguns pequenos ajustes no planejamento experimental poderá acarretar em um aumento na conversão em ésteres, podendo até viabilizar a aplicação do processo de produção apresentado nas indústrias, com posterior comercialização do biodiesel.

4 CONCLUSÃO

O catalisador sintetizado apresentou uma caracterização adequada ao que era esperado, além disso, se mostrou eficiente e irá contribuir de forma positiva em relação a produção de biocombustíveis, tendo em vista que há um valor agregado à um resíduo que antes era considerado apenas descarte. Foi verificado ainda, o potencial do óleo da semente de macaúba em combinação com metanol e catalisador sintetizado a partir da casca de ovo para produção de biocombustíveis em reator batelada, alcançando neste estudo um teor máximo em ésteres de 89% e tendo parâmetros que podem servir de alicerce para outros estudos.

REFERÊNCIAS

BORO, J., THAKUR, A. J., DEKA, D. Solid oxide derived from waste shells of Turbonilla striatula as a renewable catalyst for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 2061-2067, 2011.

BUASRI, A., CHAIYUT, N., LORYUENYOUNG, V., WONGWEANG, C., KHAMSRISUK, S. Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production, **Sustainable Energy**, v.1, p. 7-13, 2013.

CORREIA, L. M., SABOYA, R. M., CAMPELO, N. S., CECILIA, J. A., RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. R., CAVALCANTE JÚNIOR, C. L., VIEIRA, R. S. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 207-213, 2014.

European Committee for Standardization, EN 14103: Determination of Ester and linolenic acid methyl ester contents, English version, 2002.

FAROOQ, M., RAMLI, A., NAEEM, A., MAHMOOD, T., AHMAD, S., HUMAYUN, M., ISLAM, M. G. U. Biodiesel production from date seed oil (Phoenix dactylifera L.) via egg shell derived heterogeneous catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 132, p. 644-651, 2018.

GOLI, J., SAHU, O. Development of heterogeneous alkali catalyst from waste chicken eggshell for biodiesel production. **Renewable Energy**, v. 128, p. 142-154, 2018.

GONÇALVES, M., RODRIGUES, R., GALHARDO, T. S., CARVALHO, W. A. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste. **Fuel**, v. 181, p. 46-54, 2016.

HASAN, M. M., RAHMAN, M. M. Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 938-948, 2017.

LEE, S. L., WONG, Y. C., TAN, Y. P., YEM, S. Y. Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 93, p. 282-288, 2015.

RODRIGUES, A. S., ÁVILA, S. G. Caracterização Físico-Química da Casca de Ovo de Galinha e Utilização como Fonte para Produção Compostos de Cálcio. **Revista Virtual Química**, v. 2, n. 9, 2017.

ROSCHAT, W., SIRITANON, T., YOOSUK, B., PROMARAK, V. Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 119, p. 453-462, 2016.

TODESCHINI, J. K. P., AGUIEIRAS, E. C. G., CASTRO, A. M., LANGONE, M. A. P., FREIRE, D. M. G., RODRIGUES, R. C. Synthesis of butyl esters via ultrasound-assisted transesterification of macaúba (Acrocomia aculeata) acid oil using a biomass-derived fermented solid as biocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 133, p. 213-219, 2016.

VIRIYA-EMPIKUL, N., KRASAE, P., NUALPAENG, W., YOOSUK, B., FAUNGNAWAKIJ, K. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel**, v. 92, p. 239-244, 2012.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro da CAPES e ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP – UEM) pelo suporte tecnológico.