

SÍNTESE DE BIODIESEL METÁLICO UTILIZANDO CATALISADOR HETEROGÊNEO A BASE DE ESTERCO

Claudia C. Cardoso¹; Anne Katarine P. de Santana¹

¹ Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Química, Laboratório de Óleo e Biodiesel, Rua Dom Manuel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, Recife/PE, CEP: 52.272-900.

Palavras-Chave: Química verde, Reciclagem, Sustentabilidade.

Introdução

A energia é uma base primordial no desenvolvimento econômico e social de um país, se fazendo presente em diversos setores da indústria, transporte, habitação e comércio. Hoje, a energia proveniente de fontes fósseis, como o petróleo, o gás natural e o carvão correspondem a 87% do consumo energético mundial. Entretanto, em virtude do crescimento populacional e ao aumento do uso de veículos movidos a combustíveis, faz-se necessário recorrer a fontes alternativas de energia, com capacidade de renovabilidade e produção interna, possibilitando a independência energética e a melhoria sustentável (Yaşar, 2019). Dentro dessa proposta, o biodiesel tornou-se um produto potencial com produção e consumo já consolidado em grande parte do mundo, especialmente no Brasil onde o biodiesel já faz parte de 14% (B14) na mistura com o diesel de petróleo desde março de 2024.

O biodiesel é um combustível líquido, capaz de substituir apropriadamente o diesel convencional, pois possui propriedades semelhantes às do diesel, mas essencialmente está livre de enxofre e de compostos aromáticos, além disso, emite menor índice de particulados, não é tóxico, é biodegradável, é oriundo de fontes renováveis, e com isso, desempenha um papel importante na redução do aquecimento global e alterações climáticas (Lima *et al*, 2007). Para manter sua competitividade, é fundamental que a produção do biodiesel possua matérias-primas, álcoois e catalisadores que sejam facilmente disponíveis e de baixo custo (Alsaiani *et al*, 2023).

Para a produção do biodiesel, o processo de transesterificação provou ser a abordagem mais econômica e eficiente, produzindo a quantidade máxima de biodiesel, tornando-se a técnica de escolha para a sua produção comercial (Singh *et al*, 2024). Na transesterificação de óleos vegetais e gordura animal, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um ácido ou base forte, produzindo uma mistura de monoalquil ésteres e glicerol (Fig. 1).

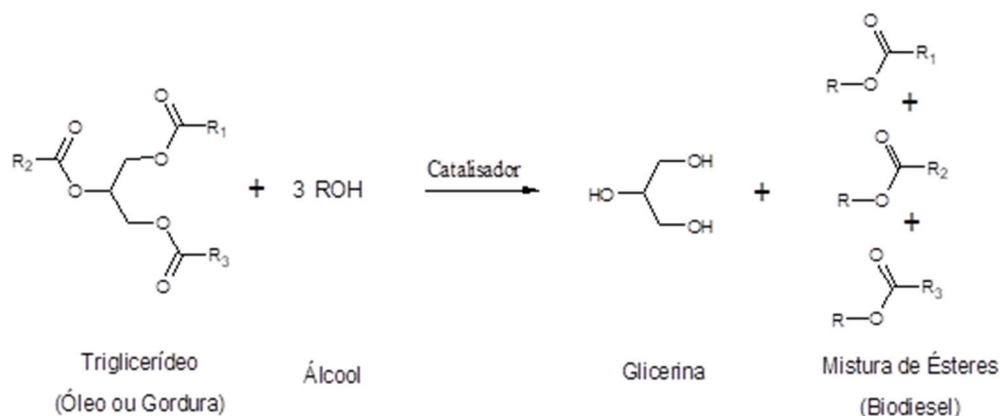


Figura 1: Reação de transesterificação.

Na produção do biodiesel em escala industrial, geralmente é utilizado um catalisador homogêneo, tal como o metóxido de sódio, pois favorece alto rendimento em um curto período. No entanto, a formação de sabão, geração excessiva de águas residuais, corrosão do reator e outros problemas podem ocorrer com o uso desses catalisadores. Por isso, torna-se necessário investigar catalisadores heterogêneos alternativos que superem os desafios da catálise homogênea, permita a redução no custo do biodiesel e sejam ambientalmente favoráveis. Os catalisadores heterogêneos possuem vantagens relacionadas a facilidade de reciclabilidade, de separação e maior pureza no éster e produtos de glicerol, outrossim, não propicia a saponificação e nem a corrosão (Alsaiani *et al*, 2023).

Entre os catalisadores alcalinos heterogêneos utilizados na síntese do biodiesel, destacam-se os óxidos metálicos. Muitos estudos foram realizados com cálcio óxido (CaO) devido às suas vantagens econômicas, alta basicidade, baixa solubilidade em álcoois, fácil manuseio, excelente atividade físico-química, grande atividade catalítica e facilidade de aquisição. O CaO pode ser obtido a partir do tratamento térmico de fontes naturais de CaCO_3 como por exemplo, jazidas de calcário, ou mesmo de resíduos domésticos, pesqueiro e agrícolas. O uso de resíduos como catalisadores à base de cálcio tem sido relatado na literatura na busca por uma abordagem mais sustentável na cadeia produtiva do biodiesel (Cardoso *et al*, 2020). Algumas das fontes residuais de cálcio relatadas na literatura são cascas de ovo, moluscos bivalves, crustáceos, casca de caracol e ossos. Cardoso (2020) afirma que o aumento da eficiência desses catalisadores pode ser atribuído a coexistência de outros metais presentes nesses óxidos de origem animal, tais como o Mg e Sr.

É sabido que os esterco *in natura* servem de adubos em plantações devido ao seu alto teor nitrogênio, fósforo e potássio (NPK). Entretanto, a literatura evidencia a presença de metais como o magnésio, potássio, estrôncio, zinco, alumínio, e especialmente o cálcio, nos esterco de diversas fontes animal (Gomes *et al*, 2008). Em prol disso, o presente trabalho buscou fazer um estudo da eficiência catalítica de óxidos derivados de fontes naturais de esterco de animais rurais na síntese do biodiesel. Para tanto, se fez o tratamento térmico dos esterco de galinha, porco, vaca, ovelha e cabra e os utilizou como catalisadores heterogêneos na transesterificação do óleo de soja refinado a fim de se obter o biodiesel metílico. Dessa forma, nesse trabalho trazemos a síntese e caracterização por FTIR dos esterco secos e de seus respectivos óxidos como precursores catalíticos, bem como a síntese e caracterização também por FTIR do biodiesel metílico de soja ao se utilizar esses óxidos.

Material e Métodos

Obtenção dos catalisadores

A coleta dos esterco de galinha, porco, vaca, cabra e ovelha foi feita nos currais do Campus do IFPE em Vitória de Santo Antão e levados para o Laboratório de Óleo e Biodiesel (LOB) da UFRPE (sede). Os esterco foram processados termicamente por secagem, trituração, peneiração e calcinação à 900 °C por 3 h.

Síntese do biodiesel com catalisadores heterogêneos a base de esterco

As reações de síntese do biodiesel utilizando os catalisadores derivados dos esterco de galinha, vaca, ovelha, cabra e porco, foram realizadas igualmente a síntese do biodiesel com catalisadores a base de sururu, já descrito em literatura (Cardoso *et al*, 2020).

Aproximadamente 2,5 g do óxido derivado do esterco seco e calcinado foi adicionado em um balão de 2 bocas de 100 mL, e refluxado por 1 h na presença de 28 mL de metanol anidro (Fig. 2). Nessa mistura adicionou-se 50 g de óleo de soja refinado, previamente aquecido a 65 °C (Fig. 3). Esse sistema foi aquecido à temperatura de refluxo sob banho de óleo e mantido sob agitação magnética por 5 h.



Figura 2: sistema da reação.



Figura 3: sistema de aquecimento do óleo.

Ao fim do refluxo, o catalisador foi removido por filtração a vácuo e a mistura oleosa foi colocada em um funil de separação para remoção da glicerina presente na fase mais densa. A fase menos densa foi roto-evaporada sob vácuo para remover o excesso do metanol. O biodiesel resultante foi levado a centrifugação a 500 rpm por 20 min para remover traços remanescentes de glicerina. A glicerina decantada na fase inferior, foi removida com uma pipeta de pasteur e o biodiesel apresentado como óleo amarelo claro translúcido foi armazenado em geladeira em um tubo de falcon.

A fim de acompanhar o andamento das reações, fez-se a cromatografia em camada delgada (CCD). Com o auxílio de um capilar, coletou-se alíquotas da reação a cada 1 h de refluxo e as transferiu para uma placa de CCD. A amostra foi eluída em uma mistura de (hexano):(acetato de etila):(ácido acético concentrado) (90:10:1). As amostras foram aplicadas entre uma amostra de biodiesel pura (B100) e de óleo de soja para efeito de comparação. O CCD foi revelado em câmara de vapor de iodo.

Caracterização por FTIR dos novos catalisadores heterogêneos a base de esterco e do biodiesel.

A caracterização tanto dos esterco de galinha, vaca, ovelha, cabra e porco, de seus respectivos óxidos, bem como do biodiesel obtido pelas reações de transesterificação heterogênea, utilizando esses óxidos, foram feitas por meio FTIR-ATR. As medidas de FTIR foram realizadas, usando um espectrômetro Shimadzu modelo IRspirit acoplado em um acessório de reflectância total atenuada com cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Os esterco secos e seus respectivos óxidos foram analisados em janelas de KBR. O espectro foi coletado por 45 scans, com resolução de 4 cm⁻¹, na faixa de comprimento de onda 4.000-400 cm⁻¹.

Resultados e Discussão

Obtenção e Caracterização dos catalisadores

Após processo de secagem, seguida da calcinação dos esterco, obteve-se um rendimento geral de 76,69%, 72,12%, 58,13%, 47,85% e 37,81% (m/m), respectivamente para as fontes de cabra, vaca, porco, ovelha e galinha.

As figuras 4 e 5 mostram o FTIR dos esterco secos e calcinados, respectivamente. Nas amostras secas (Fig. 4), as bandas em 3200 cm^{-1} correspondem as vibrações de O-H com sobreposição de N-H presente em biopolímeros tais como quitina, celulose e hemicelulose (Cardoso *et al*, 2020). As bandas em 2900 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} são característicos do grupo C-H. Os picos em 1030 cm^{-1} são atribuídos ao alongamento do grupo C-O-C presente nos mesmos biopolímeros. Os picos em 1413 , 871 e 790 cm^{-1} são atribuídos à presença de carbonatos metálicos (Maneerung *et al*, 2016).

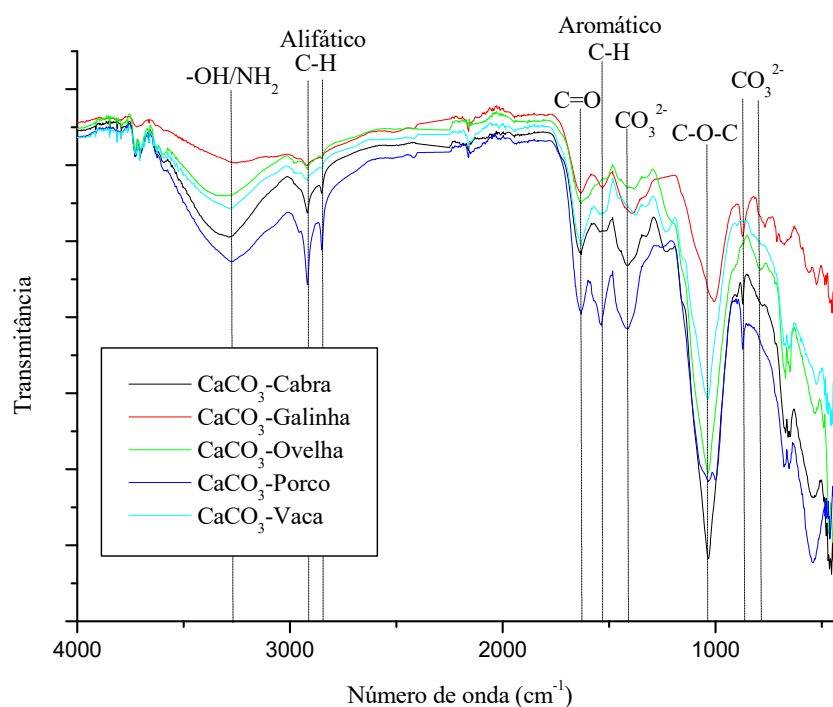


Figura 4: FTIR dos esterco secos de porco, ovelha, cabra e galinha secos.

Nos espectros de FTIR dos esterco calcinados a 900 °C (Fig. 5), nota-se o sucesso da conversão de carbonatos em óxidos metálicos devido a presença dos picos na região de 1.000 cm^{-1} e 560 cm^{-1} (Gomes *et al*, 2008). A ausência dos picos e bandas característicos dos biopolímeros nos espectros das amostras calcinadas evidenciam também o sucesso da calcinação.

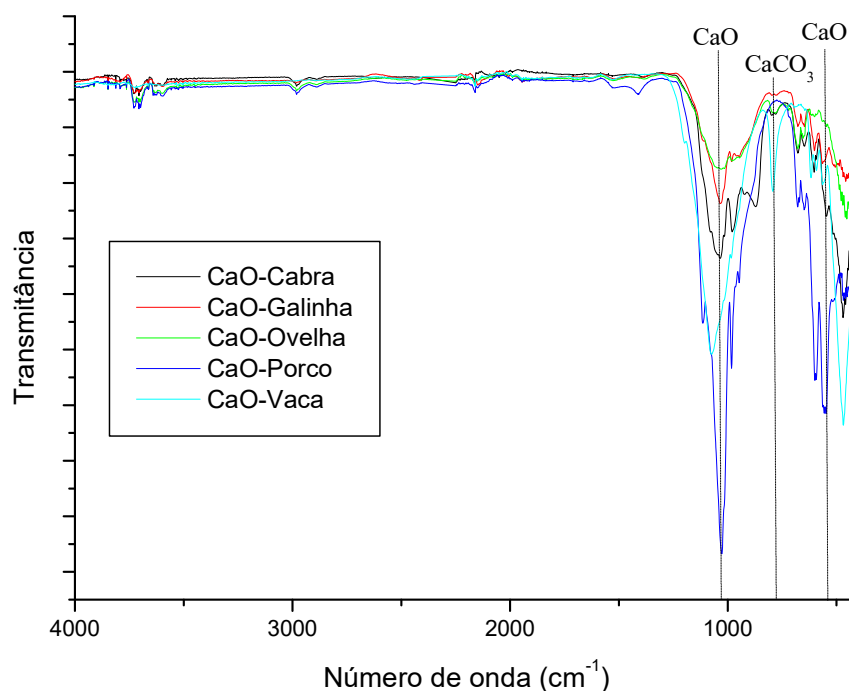


Figura 5: FTIR dos esterco calcinados de porco, ovelha, cabra e galinha secos.

Síntese e Caracterização do Biodiesel

Cardoso e colaboradores (2020), utilizaram catalisadores heterogêneos a base de crustáceos e moluscos e bivalves na síntese do biodiesel, e através desses estudos, concluíram que fatores importantes para eficiência da reação estão relacionados a razão molar álcool: óleo de 18:1 e a quantidade de CaO do catalisador, o qual deve estar em uma proporção de 5% (m/m) para o óleo de soja. Além disso, antes da reação, o CaO necessita de pré-ativação na presença de metanol sob refluxo por 1 h antes da adição do óleo de soja. Neste momento, qualquer quantidade potencial de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente na superfície do CaO é dissolvido, permitindo que o catalisador seja ativado.

Após a reação, o catalisador heterogêneo foi isolado por filtração a vácuo logo após as 5 h de refluxo, e armazenado em dessecador sob vácuo para posterior caracterização e estudo de seu reuso (Fig. 6a). Apesar da glicerina ter sido removida da mistura por decantação, após a filtração do catalisador, ela ainda se fazia presente na mistura e por isso seu resíduo foi removido por centrifugação, resultando no biodiesel translúcido (Fig. 6b).

A análise do CCD evidenciou o sucesso das reações, em conjunto com a observação da glicerina formada ao final do refluxo. Na figura 6c temos uma placa representativa com o biodiesel sintetizado utilizando o catalisador derivado do esterco da galinha, nessa imagem a amostra do óleo de soja está na mancha a esquerda da placa, o biodiesel resultante da reação está no centro e um padrão de B100 está no canto direito, para fins de referência.

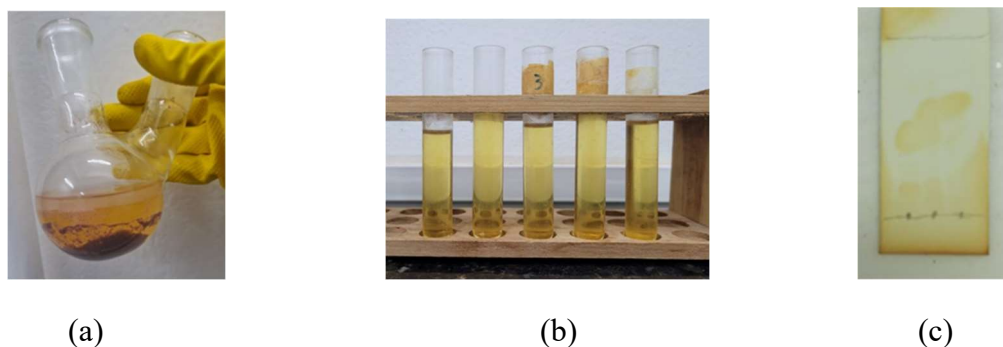


Figura 6: a) Mistura da reação após o término do refluxo; b) biodiesel após centrifugação; c) CCD do biodiesel final obtido com o catalisador derivado do esterco de galinha.

Ao se utilizar nessas reações de transesterificação, 50 mL de óleo de soja, 28 mL de metanol e 2,5 g do óxido previamente sintetizados, derivado dos esterco, obteve-se um rendimento na síntese do biodiesel apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Dados de rendimento da síntese do Biodiesel, de acordo com o catalisador heterogêneo utilizado.

Fonte animal do esterco para o catalisador	Código do catalisador utilizado	Massa do biodiesel resultante (g)	Rendimento de reação (m/m)
Galinha	CaO-Galinha	38,550	65,5%
Porco	CaO-Porco	24,900	49,8%
Cabra	CaO-Cabra	22,050	44,1%
Ovelha	CaO-Ovelha	39,086	78,1%
Vaca	CaO-Vaca	20,065	40,1%

O biodiesel sintetizado foi caracterizado por espectroscopia de FTIR com o propósito de verificar as bandas de transmitância características de ésteres e ácidos graxos na região do infravermelho (Fig. 7). É possível verificar nos espectros a ocorrência de transmitância de fraca intensidade em regiões que correspondem a modos vibracionais típicos de alquenos. Desse modo, a banda ao redor de 1680 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de deformação axial da ligação $\text{C}=\text{C}$ e a banda em cerca de 3010 cm^{-1} às vibrações de deformação axial da ligação $\text{C}-\text{H}$ da ligação dupla (Ladeira *et al*, 2019). As bandas intensas em 2924 cm^{-1} e 2853 cm^{-1} estão associadas aos grupos alifáticos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, respectivamente. Pode-se observar que a banda em 1743 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e as bandas em 1460 cm^{-1} e atribuídas à deformação angular do CH_3 (Niu *et al*, 2017; Santos *et al*, 2017). A banda em 722 cm^{-1} é referente a sobreposição da deformação angular simétrica no plano e da vibração fora do plano de $(\text{CH}_2)_n$. A banda em 1239 cm^{-1} se refere ao estiramento assimétrico da ligação de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. As absorções em 1373 e 1160 cm^{-1} são referentes a deformação $\text{O}-\text{CH}_2$, $\text{O}-\text{CH}_3$, respectivamente. Para o biodiesel metílico (ésteres) surge a banda em 1024 cm^{-1} e em 1743 cm^{-1} aparece um pico da carbonila.

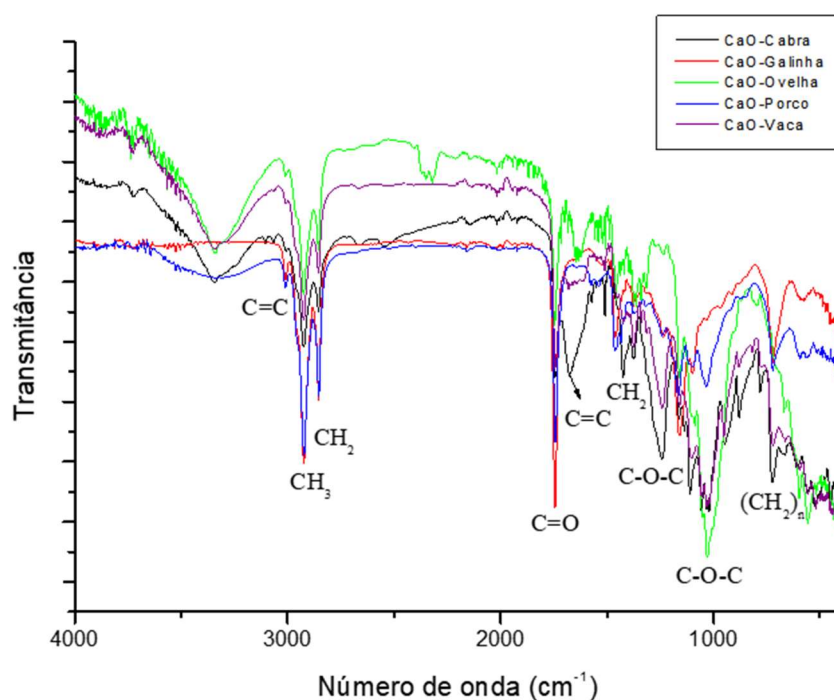


Figura 7: Espectro de FTIR dos diferentes biodieseis metílico, de acordo com o catalisador utilizado.

Conclusões

De acordo com as análises realizadas, concluiu-se sucesso na obtenção de catalisadores heterogêneos sintetizados a partir do tratamento térmico dos esterco dos animais rurais vaca, cabra, galinha, porco e ovelha, bem como sua eficiência catalítica na síntese do biodiesel metílico de soja. Quanto ao rendimento (% m/m) na obtenção desses óxidos foi observado a seguinte ordem: cabra>vaca>porco>ovelha>galinha. O sucesso da calcinação se dá pela observação da eliminação de moléculas orgânicas e biopolímeros, bem como a conversão de carbonatos em óxidos metálicos, por meio da análise de seus espectros de FTIR.

Enquanto isso, a eficiência catalítica desses novos óxidos na síntese do biodiesel também pode ser comprovada ao se perceber a formação da glicerina ao término de 5 h de refluxo, à análise de CCD e aos espectros de FTIR. Ao término da reação, foi possível recuperar o catalisador heterogêneo de todas as reações e o biodiesel final apresentou-se na cor amarelo claro translúcido. O rendimento (% m/m) na obtenção do biodiesel utilizando esses novos catalisadores apresentou a seguinte ordem: ovelha>galinha>porco>cabra>vaca. A análise do FTIR corrobora com a formação do biodiesel para todos os catalisadores estudados. Dessa forma, podemos concluir que os esterco estudados são promissores precursores de catalisadores heterogêneos na síntese do biodiesel. Isso tanto pode agregar valor a esse resíduo agrícola, como permite uma química verde de reaproveitamento de um resíduo na síntese de um biocombustível, já consolidado na rede energética de nosso país.

Agradecimentos

Agradecimento ao CNPq pela bolsa de PIBIC, ao LOB/ e CENAPESQ/UFRPE pela estrutura, ao IFPE por viabilizar a coleta dos esterco e ao dQF/UFRPE pelos espectros de FTIR.

Referências

ALSAIARI, R. A.; MUSA, E. M.; RIZK, M. A. Effects of calcination temperature of eggshell-derived CaO as a catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. *S. Afr. J. Chem.*, 77, 30–35, 2023.

CARDOSO, C. C.; CAVALCANTI, A. S.; SILVA, R. O.; JUNIOR, S. A.; SOUZA, F. P.; PASA, V. M. D.; ARIAS, S.; PACHECO, J. G. A. Residue-Based CaO Heterogeneous Catalysts from Crab and Mollusk Shells for FAME Production Via Transesterification. *J. Braz. Chem. Soc.*, 31 (4), 756-767, 2020.

GOMES, JOSILDA JUNQUEIRA AYRES; TEIXEIRA, ANA PAULA ROSA; DIAS, VALDIRENE S.; COSTA, CÍNTIA V. ARAÚJO. Composição química de composto orgânico preparado com esterco de equino e leucena. (*Leucaena leucocephalla Lam de Wit*). *Revista Brasileira De Agroecologia*, 3 (1), 71-77, 2008.

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JUNIOR, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanoica. *Química Nova*, 30, 600, 2007.

LADEIRA, L. P.; RIBEIRO, S. P.; PETRAGLIA, F. F. N.; GUIMARÃES, E. F.; SIQUEIRA, C. S.; Reaproveitamento do óleo residual de fritura para a produção de biodiesel via catálise ácida e básica. *Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, 15., Minas Gerais. p.6. 2019.

MANEERUNG, T., Kawi, S., Dai, Y., & Wang, C.-H. Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, 123, 487–497, 2016.

NIU, S., ZHOU, Y., YU, H., LU, C., & HAN, K. Investigation on thermal degradation properties of oleic acid and its methyl and ethyl esters through TG-FTIR. *Energy conversion and management*, 149, 495-504, 2017.

SANTOS, M. F. V.; OLIVEIRA, T. P.; PEIXOTO, C. G. D.; BATISTA, A. C. M.; FERNANDES JR., V. J.; GONDIM, A. D. Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al₂O₃). *Holos*, 1, 241-254, 2017.

SINGH, N.; SALUJA, R. K.; RAO, H. J.; KAUSHAL, R.; GAHLOT, N. K.; SUYAMBULINGAM, I.; SANJAY, M. R.; DIVAKARAN, D.; SIENGCHIN, S.; Progress and facts on biodiesel generations, production methods, influencing factors, and reactors: A comprehensive review from 2000 to 2023. *Energy Conversion and Management*, Vol. 302, 2024.

YAŞAR, F. Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO. *Fuel*, Vol. 255, 115828, 2019.