

UTILIZAÇÃO DE CaO OBTIDO A PARTIR DE CASCAS DE OVO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Cassiano Zeferino Maia Siqueira de Paiva, Lenilson Afonso dos Santos,
Luciana De Simone Cividanes.

Instituto Tecnológico de Aeronáutica / Departamento de Química, Praça Marechal Eduardo Gomes, 50, DCTA - 12228-900 - São José dos Campos-SP, Brasil, cz.paiva08@gmail.com.

Resumo

Tecnologias de aproveitamento de biomassas residuais na produção de biocombustíveis têm se destacado no setor energético, com o principal objetivo de reduzir a emissão de gases de efeito estufa. Este trabalho objetivou avaliar a eficiência do CaO de cascas de ovo de galinha (COG) na transesterificação heterogênea de óleo de cozinha usado (OCU). As cascas calcinadas foram caracterizadas por MEV e BET. O biodiesel foi produzido por transesterificação metílica e etílica, utilizando óleo de soja comercial (OS) e OCU. As amostras de biodiesel produzidas foram analisadas por cromatografia de camada delgada (CCD), índice de acidez, densidade e viscosidade. A CCD confirmou a presença de biodiesel nas amostras de todas as rotas estudadas. Dentre as rotas que utilizaram o catalisador de COG, a que empregou metanol e OS produziu biodiesel com parâmetros físico-químicos mais próximos dos padrões de qualidade estabelecidos pela ANP. Concluiu-se que foi possível produzir biodiesel utilizando catalisador derivado de cascas de ovo, tanto por rotas metílica quanto etílica, com OS ou OCU.

Palavras-chave: Biodiesel. Casca de ovo. Catálise heterogênea.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química.

Introdução

Os biocombustíveis, como são conhecidos os combustíveis obtidos a partir de biomassa renovável, são fonte virtualmente inesgotável de energia e são alternativas consideradas adequadas aos derivados de petróleo (BRASIL, 1997).

O biodiesel é uma peça-chave da transição energética nacional, atualmente substituindo 10% do volume de diesel consumido no país. Este biocombustível pode ser produzido a partir da transesterificação de triacilgliceróis (TAGs) em ésteres metílicos ou etílicos na presença de um catalisador, gerando glicerol como coproduto (Okechukwu *et al.*, 2022).

De acordo com as características físicas, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são comumente mais utilizados por promoverem conversão mais rápida e reagirem em menor concentração; entretanto, por estarem na mesma fase dos reagentes, são de difícil separação, necessitando de várias lavagens e podendo contaminar os produtos formados (Fattah *et al.*, 2020).

Catalisadores heterogêneos, por outro lado, são facilmente recuperados e reutilizados, reduzindo a produção de efluentes e aumentando a sustentabilidade do processo. Assim, o objetivo deste trabalho foi produzir um catalisador heterogêneo básico a partir de casca de ovo residual calcinada para a síntese de biodiesel, e analisar as características do produto obtido.

Metodologia

Equipamentos e reagentes

Todos os equipamentos e reagentes foram fornecidos pelo Departamento de Química do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). O óleo de soja (OS) utilizado era da marca Liza® e o óleo de cozinha usado (OCU) foi doado pela lanchonete Mariazinha®. O óleo de cozinha tratado (OCT) foi obtido a partir da filtragem do OCU com papel filtro de 14 µm, lavagem com água destilada e posterior secagem a 120 °C por 24 h.

Catalisador

Para a síntese do catalisador, foram recolhidas cascas de ovo de galinha (COG) da residência dos autores, as quais foram lavadas e secadas em estufa a 120 °C por 24 h. Após a secagem, as cascas foram trituradas em processador e maceradas. O material foi, então, transferido para um cadinho e levado para o forno mufla a 900 °C por 3 h, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. As cascas de ovo calcinadas (COC) e COG foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por ensaio de área superficial pelo método Brunauer, Emmet e Teller (BET).

Transesterificação

As reações de transesterificação foram conduzidas em balão de vidro de 3 bocas acoplado a um condensador de refluxo, em uma temperatura de 60 °C e com agitação controlada com uma chapa de agitação e aquecimento. Para as reações utilizando o catalisador produzido (CaO), fez-se, primeiramente, a mistura do catalisador com o álcool (metanol ou etanol) por 3 horas, para a formação dos íons metóxido ou etóxido. A Tabela 1 resume os parâmetros utilizados em cada uma das reações de transesterificação.

Tabela 1 - Parâmetros das transesterificações.

Amostra	Tempo de reação (h)	Tipo de óleo	Tipo de catalisador	Quantidade de catalisador (%)	Tipo de álcool	Proporção molar álcool:óleo
A1	2	OS	KOH	1	Etanol	8:1
A2	3	OS	KOH	1	Etanol	8:1
A3	3	OS	KOH	1	Metanol	8:1
A4	4	OS	CaO	10	Metanol	16:1
A5	4	OCU	CaO	10	Metanol	16:1
A6	6	OCU	CaO	10	Etanol 92,5°	16:1

Fonte: os autores.

Após a transesterificação, o produto das reações foi analisado por cromatografia de camada delgada (CCD), índice de acidez (IA), densidade e viscosidade.

Cromatografia de Camada Delgada (CCD)

Para a cromatografia, foram utilizadas placas de sílica gel 60 F₂₅₄ da Sigma-Aldrich e, como eluente, foi preparada uma mistura de acetato de etila:hexano 9:1 v/v. Nas corridas, foram usados como comparativos o OS ou o OCU. Os analitos foram preparados a partir de 1 gota de cada amostra

dissolvida em 5 mL de acetato de etila (para o produto da transesterificação) ou em 5 mL de hexano (para o óleo). A revelação das placas foi realizada em câmara com iodo sublimado.

Índice de Acidez (IA) e peróxidos (IP)

Para determinação da acidez, 2 g de cada amostra de biodiesel e óleo foram pesados e dissolvidos em 30 mL de uma mistura neutralizada de éter:etanol 2:1 v/v. Foram adicionadas algumas gotas de fenolftaleína e a titulação foi feita com solução de NaOH padronizada 0,01 M.

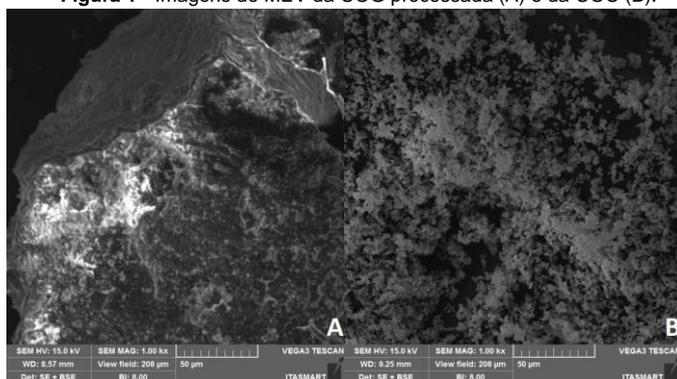
Densidade e viscosidade

A análise de densidade foi realizada a partir do densímetro DDM 2911, da Rudolph Research Analytical®, seguindo a metodologia descrita pela norma ASTM D4052. Já a viscosidade foi analisada de acordo com a norma ASTM D445, com o auxílio de um viscosímetro capilar do tipo ubbelohde e um banho termostático.

Resultados

A Figura 1 apresenta as imagens obtidas com a MEV, nas quais é possível observar o aumento no número de poros e na rugosidade do material.

Figura 1 - Imagens de MEV da COG processada (A) e da COC (B).

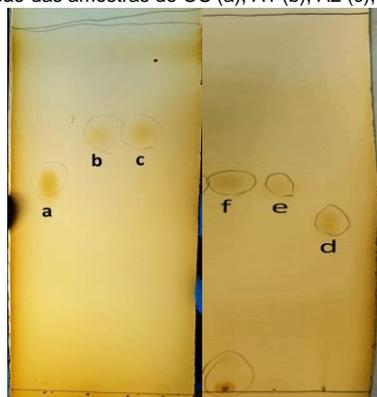


Fonte: os autores.

A análise de BET demonstrou o aumento da área superficial de 0,2 m²/g da COG para 5,4 m²/g da COC. Além disso, o volume total de poros aumentou de 0,0008 cm³/g para 0,0198 cm³/g.

As Figuras 2 e 3 mostram as placas de CCD após a revelação. Percebe-se claramente a separação, em ambas as figuras, das manchas correspondentes às amostras de óleo (a e d) e de biodiesel (b, c, e e f) (produzido em diferentes condições, de acordo com a Tabela 1), evidenciando a presença de biodiesel nessas amostras.

Figuras 2 e 3 - Revelação das amostras de OS (a), A1 (b), A2 (c), OCU (d), A4 (e) e B5 (f).



Fonte: os autores.

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de índice de acidez, densidade e viscosidade de cada uma das reações de transesterificações realizadas. Não foi possível realizar as análises de densidade e viscosidade das amostras A5 e A6 pelo baixo volume de amostra disponível.

Tabela 2 - Resultados das análises físico-químicas das amostras de óleo e biodiesel.

Amostra	Acidez (mgKOH/g)	Densidade (g/mL)	Viscosidade (mm ² /s)
OS	0,27	0,91	29,59
OCU	2,38	0,92	54,61
A1	0,60	0,88	4,72
A2	0,62	0,88	4,78
A3	0,44	0,88	4,34
A4	0,20	0,88	4,01
A5	5,34	-	-
A6	6,89	-	-

Fonte: os autores.

Formatado: Centralizado

Discussão

Valores de BET significativamente distintos são apontados na literatura para as cascas de ovo calcinadas, com área superficial de 1,1 a 66,7 m²/g e volume total de poros de 0,005 a 0,02 cm³/g (Viriya-empikul *et al.*, 2010; Farooq *et al.*, 2019). Dessa forma, os valores encontrados neste trabalho (5,4 m²/g e 0,0198 cm³/g) estão dentro do esperado. O aumento da área superficial a partir da calcinação deve-se à decomposição dos materiais que compõem a casca do ovo, como do carbonato

de cálcio em óxido de cálcio e gás carbônico, diminuindo a massa e, também, aumentando os poros (Tshizanga; Aransiola; Oyekola, 2017).

Os valores dos índices de acidez (IA) variaram consideravelmente entre as amostras de biodiesel produzidas, sendo que as amostras de biodiesel produzidas a partir do óleo de soja apresentaram IA abaixo de 1 mgKOH/g, enquanto aquelas produzidas com óleo de cozinha usado e tratado apresentaram índices acima de 5 mgKOH/g. A resolução ANP 920/2023 permite IA menor que 0,5 mgKOH/g, dessa forma, as amostras A3 e A4 (biodiesel produzido a partir da rota metílica e óleo de soja com KOH e CaO, respectivamente) estão dentro dos padrões exigidos.

Índices de acidez para biodiesel acima de 1 mgKOH/g são pouco descritos na literatura; Cruz et al. (2022) selecionaram 49 publicações entre 2018 e 2021, das quais somente duas apresentaram IA elevado: 2,24 e 15,8 mgKOH/g. O aumento da acidez do biodiesel em comparação ao óleo virgem pode ser explicado devido a reações secundárias ocorridas durante a reação de transesterificação, levando à quebra dos TAGs em AGLs (Rovere, Rodrigues e Teleken, 2020).

Foram observados valores significativamente mais elevados de acidez e viscosidade para o OCU em comparação com o óleo de soja comercial. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o aquecimento prolongado do óleo, devido à fritura ou cozimento, promove reações de hidrólise e oxidação dos TAGs, resultando em um aumento do teor de AGLs. Esses ácidos, por sua vez, contribuem para a elevação da viscosidade do óleo, devido à sua maior viscosidade em relação aos TAGs (Knothe; Steidley, 2009).

A densidade e viscosidade obtidas com as amostras de biodiesel ficaram muito próximas, em torno de 0,88 g/mL e 4,5 mm²/s, respectivamente. Ambas são características importantes para o biodiesel, pois definem, dentre outros aspectos, o perfil de injeção do combustível no cilindro do motor: alta viscosidade pode levar à queima incompleta do combustível, comprometendo o funcionamento do motor (Verduzco, 2013). Para tanto, a ANP institui os limites de densidade de 0,85 a 0,90 g/mL e viscosidade de 3 a 5 mm²/s para o biodiesel.

A literatura aponta também a análise da viscosidade como indicador do rendimento da transesterificação; isso porque o TAG do óleo de origem é cerca de 10 vezes mais viscoso que os ésteres alquílicos produzidos com a transesterificação (Cordero-Ravelo; Schallenberg-Rodriguez, 2018).

Conclusão

A calcinação se mostrou eficaz para o aumento da área superficial do catalisador e para a sua ativação, dado que foi possível sintetizar biodiesel utilizando o CaO produzido a partir das cascas de ovo calcinadas pelas rotas estudadas: metílica ou etílica, com óleo de soja comercial ou usado.

As análises realizadas demonstraram que o biodiesel produzido a partir de óleo de soja comercial, metanol e CaO da casca de ovo calcinada atende aos parâmetros de qualidade estabelecidos pela ANP, apresentando valores mais adequados que as amostras de biodiesel produzidas por rotas convencionais.

Referências

BRASIL. Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 1997. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/19478.htm. Acesso em ago. 2024.

CORDERO-RAVELO, V.; SCHALLENBERG-RODRIGUEZ, J. *Biodiesel production as a solution to waste cooking oil (WCO) disposal. Will any type of WCO do for a transesterification process? A quality*

Formatado: Recuo: Primeira linha: 0 cm, Espaçamento entre linhas: simples

assessment. **J. Environ. Manage.**, v. 228, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.106>. Acesso em: ago. 2024.

CRUZ, D. C. P.; CASTRO, I. F. G.; SEHWARTZ, R. L. C. *et al.* Avaliação das propriedades físico-químicas e do desempenho das três gerações de biodiesel através do processo de transesterificação: uma revisão. **Res., Soc. Dev.**, v. 11, n. 4, 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i4.27234>. Acesso em ago. 2024.

FAROOQ, M.; RAMLI, A.; NAEEM, A. *et al.* Biodiesel production from date seed oil (*Phoenix dactylifera L.*) via egg shell derived heterogeneous catalyst. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 132, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.02.002>. Acesso em ago. 2024.

FATTAH, I. M. R.; ONG, H. C.; MAHLIA, T. M. I. *et al.* State of the art of catalysts for biodiesel production. **Front. energy res.**, v. 8, n. 101, 2020. DOI: 10.3389/fenrg.2020.00101. Acesso em ago. 2024.

KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. A comparison of used cooking oils: a very heterogeneous feedstock for biodiesel. **Bioresour. Technol.**, v. 100, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.11.064>. Acesso em ago. 2024.

OKECHUKWU, O. D.; JOSEPH, E.; NONSO, U. C.; KENECHI, N. O. Improving heterogeneous catalysis for biodiesel production process. **Clean. Eng. Technol.**, v. 3, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clce.2022.100038>. Acesso em ago. 2024.

ROVERE, B. O.; RODRIGUES, J. H.; TELEKEN, J. G. Redução do índice de acidez através da neutralização e esterificação para produção de biodiesel. **Braz. J. Dev.**, v. 6, n. 5, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n5-064>. Acesso em ago. 2024.

TSHIZANGA, N.; ARANSIOLA, E. F.; OYEKOLA, O. Optimisation of biodiesel production from waste vegetable oil and eggshell ash. **S. Afr. J. Chem. Eng.**, v. 23, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.05.003>. Acesso em: ago. 2024.

VERDUZCO, L. F. R. Density and viscosity of biodiesel as a function of temperature: Empirical models. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, v. 19, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.022>. Acesso em ago. 2024.

VIRIYA-EMPIKUL, N.; KRASAE, P.; PUTTASAWAT, B. *et al.* Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. **Bioresour. Technol.**, v. 101, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.079>. Acesso em ago. 2024.

Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão ao CNPq pela concessão da bolsa e ao Departamento de Química do ITA pelo suporte estrutural, fornecimento de materiais e disponibilização de pessoal.