



SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA UTILIZANDO CASCA DE OVOS NA CONVERSÃO DO ÁCIDO OLEICO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Magno K. A. Sena¹, Hélio H. C. Guimarães¹, Aruzza M. M. Araújo¹, Amanda D. Gondim¹

¹ Laboratório de Análises Ambientais Processamento Primário e Biocombustíveis (LABPROBIO-NUPPRAR), UFRN, Campus Natal-RN

RESUMO

Neste trabalho realizamos o estudo de síntese da hidroxiapatita obtida a partir de fontes de cálcio alternativa como as cascas de ovos da espécie *Gallus Gallus Domesticus* visando sua aplicação na esterificação do ácido oleico para a produção de biodiesel. A hidroxiapatita sintetizada foi analisada por DRX, FTIR, TGA/DTG e MEV. O difratograma de raio-X apresentou os principais picos de difração em 25,87; 31,81; 32,22; 32,85; 34,12 apresentando os respectivos planos cristalinos (002), (121), (112), (030) e (022), enquanto, a análise de FTIR apresentou as principais bandas de íon hidroxila e fosfato em 3400 cm⁻¹ referente ao estiramento O-H e as bandas em 1015, 958 e 562 cm⁻¹ são atribuídas ao estiramento da ligação fósforo e oxigênio. A análise térmica demonstrou uma alta estabilidade térmica para HAP, enquanto, a dessorção de n-butilamina apresentou uma acidez total de 0,5396 mmol/g, as análises morfológicas apresentaram partículas unidas espiraladas. A análise térmica do produto da esterificação heterogênea demonstra que a hidroxiapatita reagiu com o ácido oleico favorecendo produtos de condenação.

Palavras-chave: Biocombustíveis; Hidroxiapatita; Catálise

1. INTRODUÇÃO

A hidroxiapatita (HAP) é um dos compostos da família dos fosfatos de cálcio, tendo diversas aplicações em múltiplos campos de estudo, principalmente na biomedicina (DOBOSZ; MAŁECKA; ZAWADZKI, 2018). HAP tem uma importante aplicação na catálise heterogênea, por apresentar alta seletividade, alta estabilidade térmica e química, com estrutura mesoporosa e microporosa, assim permitindo diversas aplicações do catalisador na química, atuando na reforma seca do metano, desidratação de alcoóis e na produção de biodiesel (GUO et al., 2023; PHAN et al., 2018).

A aplicação da hidroxiapatita na produção de biodiesel foi reportada utilizando as rotas de esterificação e transesterificação, atuando, como suporte para metais ou como catalisador (YAN WAN et al., 2019). Portanto, o objetivo do trabalho consiste em utilizar a hidroxiapatita como catalisador da reação de esterificação do ácido oleico para produzir biodiesel.

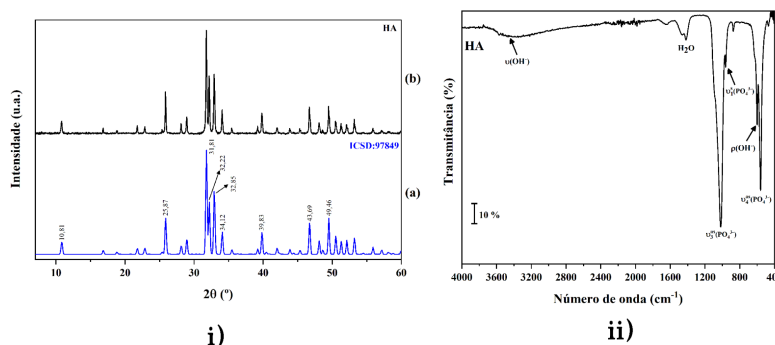
2. METODOLOGIA

O procedimento de síntese de HAP foi adotado segundo reportado por Dobosz; Małecka; Zawadzki, 2018, utilizando como fonte de cálcio o CaO obtido pela calcinação das cascas de ovos (*Gallus gallus domesticus*) e fonte de fósforo foi utilizado o ácido fosfórico (H_3PO_4). O procedimento de esterificação foi adotado segundo reportado por Evangelista, J. P. C. et al, (2023), foi feito um único ensaio de esterificação utilizando HAP como catalisador. Os materiais foram caracterização Difração de Raio-X (DRX), por Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), por Análise Termogravimétricas (TGA) e DTG, acidez pela dessorção de n-butilamina, e por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No difratograma da Figura 1 - i) de HAP identifica-se a formação de uma única fase, sendo condizente com os difratogramas encontrados por Mir et al., 2012. Os principais picos de difração referentes a hidroxiapatitas observados em 2θ em 10,81; 25,87; 31,81; 32,22; 32,85; 34,12; 39,83; 43,69; e 49,49, para os determinados planos cristalinos (hkl) em (010), (002), (121), (112), (030), (022), (310), (222) e (123). O espectro de infravermelho Figura 1 - ii) de HAP sintetizada apresenta as principais bandas para o íons hidroxila e fosfato. As bandas 3400 e 600 cm^{-1} são atribuídas aos modos vibracionais do grupo O-H, enquanto as bandas em 1015 , 958 e 562 cm^{-1} as vibrações P-O dos grupos fosfatos de HAP (MIR et al., 2012).

Figura 1- i) Análise de DRX da HAP calcinada à 900°C em preto e carta cristalográfica em azul e ii) FTIR da HAP calcinada à 900°C .

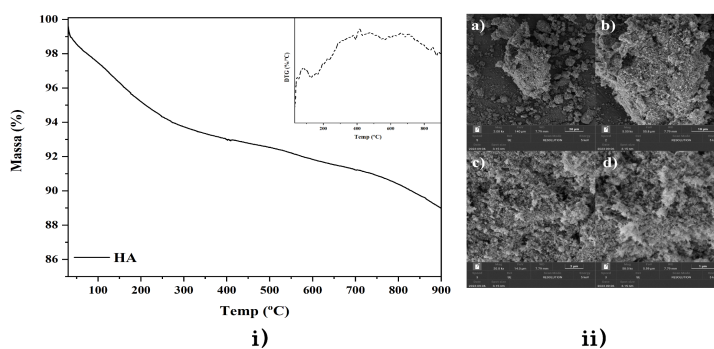


Fonte: Autores (2023).

3.3 ESTABILIDADE TÉRMICA E ACIDEZ

Os resultados de TGA/DTG na Figura 2 - i) para a hidroxiapatita, apresentando uma perda de massa de 4% (30 a 150 °C) referente saída da água da estrutura, enquanto, a segunda perda constante de massa corresponde à 8% (150 a 900 °C) é atribuído ao início do processo de descarbonização da material (AZEVEDO; STRECKER; GORGULHO, 2015; MIR et al., 2012). As curvas de TGA e DTG para a dessorção da n-butilamina são utilizadas para calcular a concentração sítios moderados foram de 0,2528 mmol/g (faixa de 150-350 °C), os sítios fortes 0,2868 mmol/g (faixa de 350-660 °C) e acidez total de 0,5396 mmol/g (faixa de 150-660 °C).

Figura 2 - i) Análise termogravimétrica para hidroxiapatita calcinada à 900 °C e ii) Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura da Hidroxiapatita calcinada à 900 °C.



Fonte: Autores (2023).

3.4 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens obtidas a partir da análise de MEV na Figura 2 - ii) mostram diferentes ampliações para HA sintetizada. Nessas imagens pode-se observar a distribuição dos grãos, os quais apresentam diversos tamanhos e formatos. Com uma maior ampliação b) a d), observou-se que os grãos grandes são compostos de pequenas partículas com formato laminar, aglomerados entre eles como é sugerido por Sossa, P. A. F. et al., (2018).

3.5 ANÁLISE TÉRMICA DA CONVERSÃO DO ÁCIDO OLEICO

As curvas termogravimétricas do ácido oleico (AO) e do produto da conversão (PC) apresentaram uma perda de massa inicial de 1,3% e 1,1%, respectivamente, atribuída à perda da água presente na amostra. O segundo evento ocorre entre 185 a 315 °C com um decaimento de 92,3% da massa para o AO, enquanto o PC apresenta uma decomposição de 90,4% na faixa de temperatura superior em 221 a 364 °C. O resultado do segundo evento sugere que a hidroxiapatita favoreceu o produto de

condensação do ácido oleico gerando produtos com uma maior massa molecular ($>C_{18}$) (TERRY A. et al, 1994).

4. CONCLUSÃO

A hidroxiapatita sintetizada a partir das cascas de ovos como fonte de cálcio foi confirmada a partir da análise de DRX, FTIR e TGA/DTG. A análise morfológica indica uma estrutura de grãos grandes compostos por pequenas partículas com formato laminar, semelhantes às características morfológicas encontradas na hidroxiapatita natural. Os dados de TGA/DTG de HAP demonstra uma boa estabilidade térmica e acidez pela dessorção de n-butilamina apresentou uma acidez total de 0,5396 mmol/g. A análise térmica da reação do AO com 10% em massa de HAP apresentou uma temperatura superior de degradação sugerindo que a superfície do catalisador favoreceu produtos de condensação do ácido oleico o qual necessita ser melhor investigado.

REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, A. G. D. S.; STRECKER, K.; GORGULHO, H. F. Efeito da temperatura em processos de sinterização de pós de hidroxiapatita. **Cerâmica**, v. 61, n. 357, p. 52–59, 2015.
- DOBOSZ, J.; MAŁECKA, M.; ZAWADZKI, M. Hydrogen generation via ethanol steam reforming over Co/HAp catalysts. **Journal of the Energy Institute**, v. 91, n. 3, p. 411–423, 2018.
- EVANGELISTA, J. P. C. et al. The role of acidity in fatty acid esterification with heterogeneous silica catalysts impregnated with Zr and sulfates. **Energy & Environment**, v. 0. 2023.
- GUO, X. et al. Improved olefin selectivity during CO hydrogenation on hydrophilic Fe/HAP catalysts. **Catalysis Today**, v. 410, p. 193–204, 15 fev. 2023.
- MIR, M. et al. XRD, AFM, IR and TGA study of nanostructured hydroxyapatite. **Materials Research**, v. 15,8.. 2012.
- PHAN, T. S. et al. Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, n. July 2017, p. 310–321, 2018.
- SOSSA P. A. F. *et al.* Comparative study between natural and synthetic Hydroxyapatite: structural, morphological and bioactivity properties. **SciELO**, v. 23, 2018.
- TERRY A. *et al.* Acid.Catalyzed Condensation of Oleic Acid into Estolides and Polyestolides **New Crops Research**, 1994.

YAN WAN et al. Oxidative esterification of acetol with methanol to methyl pyruvate over hydroxyapatite supported gold catalyst: Essential roles of acid-base properties. **Chinese Journal of Catalysis**, v.40, n.11, p. 1810-1819, 2019.