

# VI WORKSHOP Química Inorgânica

Das Macromoléculas aos Pontos Quânticos

06 a 08 de Novembro | Evento Nacional

## O USO DE ESTERCO DE ANIMAIS RURAIS COMO PRECURSORES CATALÍTICOS NA SÍNTESE DO BIODIESEL METÍLICO

Claudia Cristina Cardoso (PQ)\*<sup>1</sup>, Anne Katarine Pereira de Santana <sup>1</sup>(IC).

\* claudia\_cardoso@ufrpe.br.

<sup>1</sup> 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: 52.171-900.

Palavras Chave: Reciclagem, FTIR, Catálise heterogênea.

### Introdução

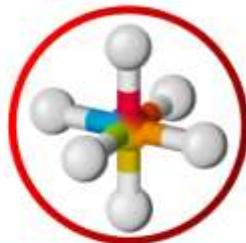
Na produção do biodiesel em escala industrial, geralmente é utilizado um catalisador homogêneo, tal como o metóxido de sódio, pois favorece alto rendimento em um curto período. No entanto, a formação de sabão, geração excessiva de águas residuais, corrosão do reator e outros problemas podem ocorrer com 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 reciclagem, de separação e maior pureza no éster e produtos de glicerol, outrossim, não propicia a saponificação e nem a corrosão.<sup>1</sup>

Entre os catalisadores alcalinos heterogêneos utilizados na síntese do biodiesel, destacam-se os óxidos metálicos. Muitos estudos foram realizados com 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 de CaCO<sub>3</sub> derivadas da natureza e de baixo custo resíduos. 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.<sup>2</sup> Algumas das fontes residuais de cálcio 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.<sup>2</sup> Além disso, a literatura evidencia a presença de metais como o Mg, K, Sr, Zn, Al, e especialmente o Ca, nos estercos de diversas fontes animal e por isso

grande eficiência no seu uso como catalisador na produção de bio-óleo.<sup>3</sup> Em prol disso, buscou-se nesse trabalho fazer um estudo da eficiência catalítica na síntese do biodiesel metílico a partir do óleo de soja refinado utilizando catalisadores heterogêneos oriundos de estercos de galinha, porco, vaca, ovelha e cabra calcinados.

### Material e Métodos

Processou-se os estercos termicamente por secagem, peneiração e calcinação à 900 °C por 3 h. Sintetizou-se o biodiesel utilizando os catalisadores derivados dos estercos de galinha, vaca, ovelha, cabra e porco, de modo análogo às condições de síntese do biodiesel usando catalisadores a base de sururu, já descrito em literatura.<sup>2</sup> Adicionou-se 2,5 g do óxido derivado do esterco seco e calcinado em um balão de 2 bocas de 100 mL, e refluxou-se por 1 h na presença de 28 mL de metanol anidro. Nessa mistura adicionou-se 50 g de óleo de soja refinado, previamente aquecido a 65 °C. Refluxou-se essa mistura sob banho de óleo e agitação magnética por 5 h. Removeu-se o catalisador por filtração a vácuo e transferiu-se a mistura oleosa para um funil de separação para remoção da glicerina presente na fase mais densa. Removeu-se o excesso do metanol da fase menos densa por roto-evaporação sob vácuo. Centrifugou-se o biodiesel resultante a 500 rpm por 20 min para remover traços remanescentes de glicerina. Removeu-se a glicerina decantada na fase inferior com uma pipeta de pasteur, e o biodiesel final apresentou-se como óleo amarelo claro translúcido. A fim de acompanhar o andamento das reações, fez-se a cromatografia em camada delgada (CCD) a cada 1 h de refluxo. Com o auxílio de um capilar, coletou-se alíquotas da reação e as transferiu para uma placa de CCD. Eluiu-se a amostra em uma mistura de (hexano):(acetato de etila):(ácido acético)



# VI WORKSHOP Química Inorgânica

Das Macromoléculas aos Pontos Quânticos

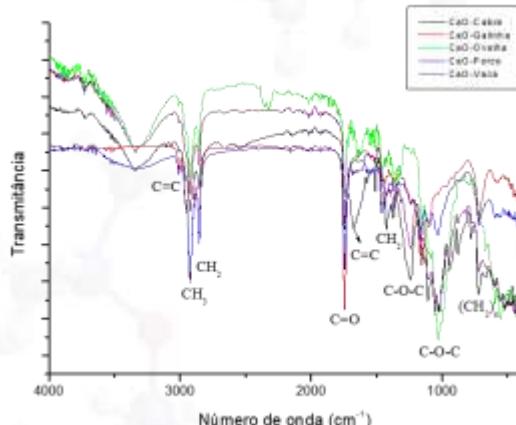
06 a 08 de Novembro | Evento Nacional

concentrado) (90:10:1). Aplicou-se as amostras entre uma amostra de biodiesel pura (B100) e de óleo de soja para efeito de comparação. Revelou-se o CCD em câmara de vapor de iodo. Caracterizou-se o biodiesel utilizando a espectroscopia de FTIR-ATR, em um espetrômetro FTIR, Shimadzu modelo IRspirit, coletado por 45 scans, com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de comprimento de onda 4.000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

## Resultados e Discussão

Fez-se a pré-ativação do CaO na presença de metanol sob refluxo por 1 h antes da adição do óleo de soja. Neste momento, dissolve-se qualquer quantidade potencial de  $\text{Ca(OH)}_2$  presente na superfície do CaO, permitindo que o catalisador seja ativado. Evidenciou-se o sucesso das reações a partir da análise do CCD, em conjunto com a observação da glicerina formada ao final do refluxo. Ao final da reação e purificação do biodiesel, obteve-se um rendimento (m/m) de 78,1%, 65,5%, 49,8%, 44,1% e 40,1%, ao se utilizar os catalisadores derivados dos estercos de ovelha, galinha, porco, cabra e vaca, respectivamente.

**Figura 1:** Espectro de FTIR dos diferentes biodiesels metílico, de acordo com o catalisador utilizado.



Caracterizou-se por espectroscopia de FTIR o biodiesel sintetizado com o propósito de verificar as bandas de transmitância características de ésteres e ácidos graxos na região do infravermelho (Fig. 1). A evidência na formação do biodiesel (ésteres metílicos) deu-se mais especificamente ao surgimento da banda em 1024  $\text{cm}^{-1}$  e em 1743  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, pode-se destacar as bandas intensas em 2924  $\text{cm}^{-1}$  e 2853  $\text{cm}^{-1}$  associadas aos grupos

alifáticos  $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}_2$ , respectivamente. Pode-se observar que a banda em 1743  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao grupo carbonila ( $\text{C=O}$ ) e as bandas em 1460  $\text{cm}^{-1}$  e atribuídas à deformação angular do  $\text{CH}_3$ . As absorções em 1373 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  são referentes a deformação  $\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $\text{O}-\text{CH}_3$ , respectivamente.<sup>4</sup> A banda ao redor de 1680  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída às vibrações de deformação axial da ligação  $\text{C=C}$  e a banda em cerca de 3010  $\text{cm}^{-1}$  às vibrações de deformação axial da ligação  $\text{C-H}$  da ligação dupla. A banda em 722  $\text{cm}^{-1}$  refere-se a sobreposição da deformação angular simétrica no plano e da vibração fora do plano de  $(\text{CH}_2)_n$ . A banda em 1239  $\text{cm}^{-1}$  refere-se ao estiramento assimétrico da ligação de  $\text{C-O-C}$ .

## Conclusões

Conclui-se que os catalisadores heterogêneos sintetizados à base de esterco de vaca, cabra, galinha, porco e ovelha apresentam grande eficiência na síntese do biodiesel metílico, onde observou-se a formação da glicerina ao término de 5 h de refluxo. Esse sucesso também pode ser acompanhado ao longo da reação com a análise do CCD do produto de reação. Ao término da reação, recuperou-se o catalisador heterogêneo de todas as reações e o biodiesel final apresentou-se na cor amarelo claro translúcido, com bom rendimento para todos os catalisadores estudados. O FTIR corrobora a formação do biodiesel para todos os catalisadores estudados. Dessa forma, pode-se concluir que os estercos estudados são promissores percursos de catalisadores heterogêneos na síntese do biodiesel.

## Agradecimentos

Agradecimento ao CNPq e à UFRPE pela bolsa de PIBIC. Agradecimento ao IFPE por viabilizar a coleta dos estercos, ao dQF/UFPE pelas análises de FTIR.

<sup>1</sup> ALSAIARI, R. A.; Musa, E. M.; Rizk, M. A. (2013). Effects of calcination temperature of eggshell-derived CaO as a catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. *S. Afr. J. Chem.*, 2023, 77, 30–35.

<sup>2</sup> 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. (2020). Residue-Based CaO Heterogeneous Catalysts from Crab and Mollusk Shells for FAME Production Via Transesterification. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2020, 31 (4), 756-767.

<sup>3</sup> 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*, 2019, 255, 115828.