

CATALISADORES A BASE DE CaO ORIUNDOS DA CASCA DE OVO DE AVESTRUZ E DO CaCO_3 PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL (ROTAS: METÍLICA E ETÍLICA).

A. J. O. MELO¹; L. M. C. ARAÚJO¹; S. M. SARMENTO¹ e N. M. LIMA FILHO¹

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química -UFPE
E-mail para contato: med@ufpe.br

RESUMO – Catalisadores de CaO foram obtidos via tratamento térmico da casca do ovo de avestruz e CaCO_3 comercial objetivando-se avaliar suas atividades catalíticas para produção de biodiesel. Caracterizaram-se os materiais através de: DRX, BET, MEV, e FRX. Desenvolveu-se a reação em reator batelada (250 cm^3), operado sob agitação magnética e temperatura controlada em 68°C por 6h. Estudos sobre a atividade catalítica foram realizados com base em planejamentos fatoriais 2^3 utilizando o Software Statistica 8.0, avaliando-se os efeitos do tipo de álcool, percentual mássico de catalisador e razão molar (álcool:óleo) sobre a conversão em ésteres totais. Os resultados indicaram uma maior conversão para o catalisador de CaO oriundo da casca do ovo de avestruz (93,8%), enquanto que para o catalisador comercial obteve-se o valor de 80,2% ao utilizar-se o álcool metílico numa razão molar (A:O) de 15:01 e 10% em massa de catalisador.

1. INTRODUÇÃO

O uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel tem aumentado consideravelmente devido a: reutilização; menor geração de efluentes e facilidade no processo de separação das fases. O glicerol produzido na transesterificação heterogênea apresenta melhor qualidade quando comparado ao processo homogêneo (CHOUHAN & SARMA, 2011).

Nos últimos anos, pesquisas têm sido desenvolvidas frente à aplicação de materiais residuais para síntese de catalisadores utilizados na reação de transesterificação. Devido à sua abundância e baixo custo, a exploração desses resíduos torna-se atraente para o setor produtivo de biocombustíveis (NURFITRI *et al.*, 2013). Catalisadores mássicos aplicáveis à reação de transesterificação são oriundos em sua maioria de compostos a base de sais de metais alcalinos terrosos como o cálcio e magnésio (BOEY *et al.*, 2009). Os óxidos desses metais possuem características catalíticas favoráveis para a transesterificação de ésteres. Resíduos como cascas de caranguejo, conchas de mariscos, cascas de ovos de frango também têm sido estudados quanto à aplicação no processo de obtenção de catalisadores para a produção de biodiesel (CHOUHAN & SARMA, 2011).

O presente estudo objetivou preparar e caracterizar um catalisador alternativo (CaO) derivado da casca de ovos de avestruz para produção de biodiesel. A atividade catalítica (conversão em ésteres totais) do mesmo é comparada aquela apresentada pelo CaCO_3 modificado termicamente nas mesmas condições operacionais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais e Reagentes

O óleo de algodão refinado comercial foi adquirido no comércio local da cidade do Recife-PE; metanol e etanol com grau de pureza > 99,8% (VETEC); as cascas de ovos de avestruz cedidas pela Universidade Federal Rural de Pernambuco; o carbonato de cálcio p. a. (VETEC); heptadecanoato de metila com grau de pureza > 99,5% (SIGMA) e gases He, H₂, Ar e N₂ de grau analítico (LINDE).

2.2. Métodos

Preparação dos Catalisadores: O CaCO₃ comercial (P_H) foi tratado termicamente a 900°C, 5°Cmin⁻¹, por 4h, sendo o óxido obtido hidratado a 80°C em um reator composto por um balão de fundo chato, condensador e agitação magnética (ALMERINDO, 2010). O material obtido foi calcinado a 900°C, 5°Cmin⁻¹, por 4h (CAT_H). As cascas dos ovos lavadas foram secas, moídas e pulverizadas, sendo o material em seguida incinerado e calcinado a 900°C, 5°Cmin⁻¹, por 4h (CAT_A). Os catalisadores foram mantidos em potes herméticos em dessecador.

Caracterização dos Materiais: Os precursores (P_A e P_H) e os catalisadores (CAT_A e CAT_H) foram caracterizados utilizando as técnicas de DRX (Difratômetro de Raios-X marca Shimadzu, Modelo XRD 7000, utilizando tubo com ânodo de cobre onde o Cu tem $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ e com sistema $\theta - 2\theta$. A varredura foi realizada num ângulo de 2θ de 5° a 80° a uma velocidade de 0,02°s⁻¹), BET (microporosímetro marca Micromeritics, Modelo ASAP 2020, com temperatura de N₂ líquido -196°C e degas a 300°C por 4h), MEV (microscópio eletrônico marca Quanta, Modelo 200 FEG, com magnificação de 20 a 400.000), e FRX (as amostras foram levadas à mufla por 2h a 1000°C para determinar a perda ao fogo, prensadas e analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios-X marca WDS Rigaku, Modelo RIX 3000, equipado com tubo de Rh e 6 cristais analisadores).

Planejamento Experimental 2³: Os estudos foram realizados com base em dois planejamentos fatoriais 2³. Cada planejamento utilizou um tipo de catalisador onde foram avaliados os efeitos das variáveis: tipo de álcool (etanol e metanol); percentual mássico de catalisador (6% e 10%) e razão molar álcool:óleo (9:1 e 15:1), utilizando como resposta o percentual de conversão em ésteres totais. Todos os experimentos foram realizados em duplicata totalizando 16 experimentos por planejamento.

Reação de Transesterificação: A atividade catalítica dos materiais foi avaliada através da reação de transesterificação do óleo de algodão. A reação foi desenvolvida em reator tipo batelada (250 cm³), operado sob agitação magnética e temperatura controlada em 68°C por 6h. Após o término da reação, o catalisador foi separado através de filtração a vácuo e em seguida, centrifugação a 3000 rpm por 1h. O material filtrado foi separado por decantação onde em seguida, o álcool em excesso foi removido da fase éster por rotaevaporação. A conversão do óleo de algodão refinado em ésteres totais foi determinada por cromatografia gasosa de acordo com norma europeia (EN 14103, 2001).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Catalisadores/Percussores

A composição química dos catalisadores determinada por Fluorescência de Raios X está apresentada na Tabela 1. Os valores são expressos em percentuais e a composição é determinada a partir dos óxidos dos elementos constituintes na amostra.

Tabela 1 - Composição química dos catalisadores (FRX)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Cs ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SrO	ZrO	Perda ao Fogo	TOTAL
CAT _A	0,1	traços	0,2	0,1	0,1	traços	96,2	0,2	0,1	2,9	100%
CAT _H	0,1	0,2	traços	-	traços	0,1	95,1	0,1	-	4,4	100%

Analisando-se dados da Tabela 1, tem-se que o percentual de CaO do CAT_A é superior aquele apresentado pelo CAT_H em 1,2%, indicando um discreto aumento na concentração de fases ativas no CAT_A.

Através da análise de DRX foi possível identificar as fases cristalinas dos materiais. A Figura 1 apresenta os difratogramas dos precursores e catalisadores sobrepostos.

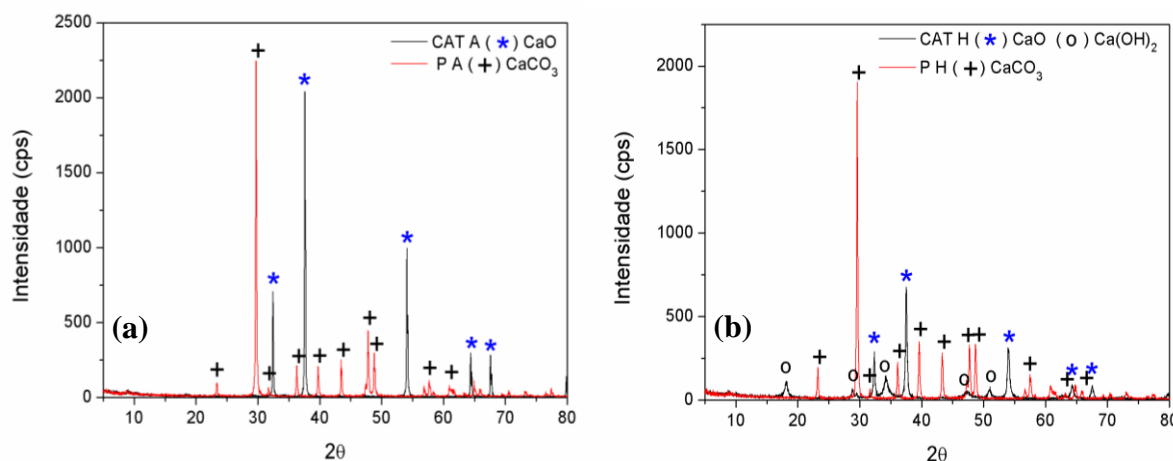


Figura 1 - Difratogramas de Raio-X : a. CAT_A e P_A; b. CAT_H e P_H.

De acordo com a Figura 1.a foram identificados picos referentes ao CaCO₃ de origem biológica (P_A) presente na casca do ovo de avestruz com 2θ = 23,36°; 29,72°; 31,72°; 36,30°; 39,71°; 43,46°; 47,82°; 48,82°; 57,68°; 60,94° onde o pico de maior intensidade em 2θ = 29,72° (ICDD 29-0305) caracterizando o mineral como calcita cuja estrutura cristalina é romboédrica. O CAT_A (CaO) foi identificado em 2θ = 32,46°; 37,60°; 54,10°; 64,37° e 67,61°, com pico de maior intensidade em 2θ = 37,60°, apresentando estrutura cristalina cúbica. Não foram identificados picos de materiais contaminantes, indicando que o CAT_A possui um alto grau de pureza. Conforme a Figura 1.b

identificam-se picos referentes ao CaO_3 comercial (P_H), sendo esses: $2\theta = 23,24^\circ; 29,62^\circ; 31,67^\circ; 36,15^\circ; 39,57^\circ; 43,32^\circ; 47,72^\circ; 48,68^\circ; 56,67^\circ; 57,50^\circ; 60,84^\circ$ com intensidade máxima em $2\theta = 29,62^\circ$ (ICDD 48-1476). Essa estrutura trata-se também da forma cristalina da calcita, ou seja, trigonal ou romboédrica. Para o CAT_H (CaO) em $2\theta = 32,38^\circ; 37,52^\circ; 53,96^\circ; 64,27^\circ; 67,58^\circ$ com maior intensidade para o pico em $2\theta = 37,52^\circ$. Foram identificados também, picos com baixas intensidades de Ca(OH)_2 em $2\theta = 18,18^\circ; 28,82^\circ; 34,24^\circ; 47,14^\circ$ (ICDD 4-0733). A presença de Ca(OH)_2 sugere que um determinado teor de CaO foi hidratado através do contato com a umidade do ar. Este resultado sugere que possivelmente haverá envenenamento do CAT_H (reação de envenenamento: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ e $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$, o que influenciará diretamente em sua atividade catalítica.

A área superficial, volume de poro, tamanho de poro e tamanho do cristalito dos catalisadores e precursores estão descritos na Tabela 1. Embora o CAT_H apresente valores superiores aos do CAT_A , verificou-se que tais resultados não justificaram os valores de atividade catalítica que serão apresentados a posteriori. Em contrapartida, a atividade catalítica de ambos catalisadores pode ser explicada a partir das micrografias.

Tabela 1: Área superficial, volume do poro e tamanho do cristalito

Material	A* (m^2g^{-1})	Volume de Poros (cm^3g^{-1})	Tamanho de Poro (\AA)	Tamanho do cristalito** (nm)
CAT_A	12,5	0,01	48,2	54,8
CAT_H	22,8	0,03	63,0	30,0

* Área Superfície;

**Oriundo da análise de DRX (Equação de Scherre)

As imagens de MEV dos materiais estão ilustradas na Figura 2. A micrografia do P_H (CaCO_3 comercial) numa magnificação de 10.000x apresentou partículas sob formas aglomeradas de morfologia típica de aspecto semi-hidratadas, indicando haver certa quantidade de água adsorvida sobre a superfície, fenômeno típico para o caso dos carbonatos expostos ao meio ambiente. O CaO (CAT_H), na mesma magnificação, mostrou estrutura similar, porém com agrupamentos mais volumosos, o que justifica a observação da presença de Ca(OH)_2 no difratograma do referido catalisador. Para o P_A (casca do ovo de avestruz) foram observadas partículas densas com formas de blocos com sobreposição lamelar numa magnificação de 3186x. O óxido de cálcio (CAT_A) manteve a estrutura blocada das partículas, porém sob forma ninho de cupim, com características macroporosas de acordo com o relatado na literatura (KHEMTHONG *et al.*, 2012). Comparando a morfologia do CaO obtido para ambos os catalisadores, percebe-se a diferença de estrutura pela qual o catalisador foi formado. O CaO derivado do carbonato comercial (CAT_H) mesmo após tratamento térmico, apresentou aglomerados disformes em toda a sua distribuição. De forma contrária, o CAT_A mostrou maior uniformidade na distribuição de poros, ou seja, uma distribuição mais regular o que possivelmente possa favorecer a atividade catalítica quando existe uma distribuição mais uniforme dos sítios ativos em se tratando de um catalisador mássico.

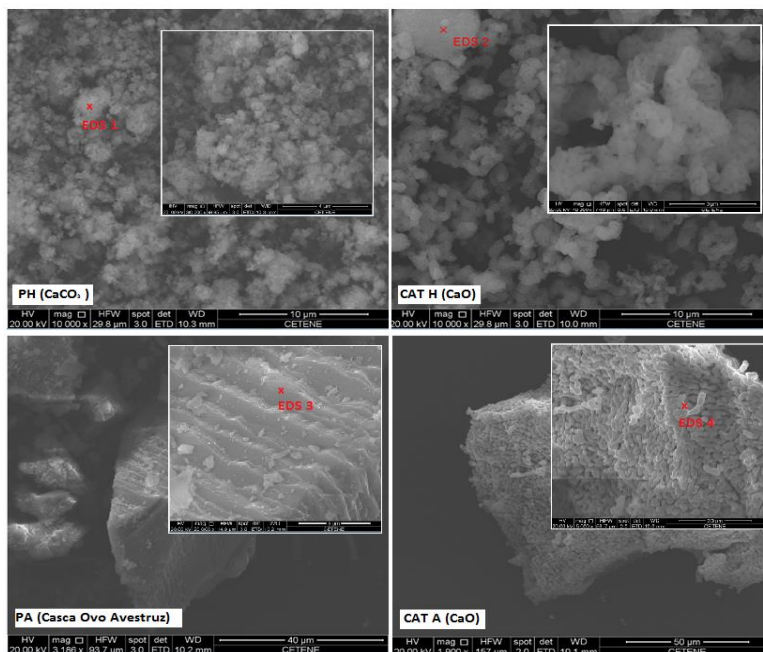


Figura 2 – MEV Precursores e Catalisadores

2. Atividade Catalítica

O parâmetro de processo empregado para se avaliar a atividade catalítica dos materiais foi a conversão em ésteres totais com base nas respostas aos planejamentos fatoriais 2^3 onde os mesmos apontaram as melhores condições operacionais do processo ao se utilizar catalisadores distintos. Para o CAT_A as conversões obtidas através dos planejamentos variaram entre 1,4 a 93,8% em média, enquanto que para o CAT_H as conversões ocorreram em média na faixa entre 0,5 a 80,2%. Desta forma, fica evidenciado que a atividade catalítica do CAT_A é 13,5% superior a do CAT_H considerando como referência os valores de conversão máxima em ésteres totais. Este resultado sugere que a maior concentração de fases ativas do CAT_A (maior percentual de CaO), o seu grau de pureza (isento de contaminantes), a sua estrutura cristalina e morfologia, corroboraram para uma melhor conversão em ésteres totais quando comparado ao CAT_H , que além de apresentar menos CaO em sua composição, apresentou $Ca(OH)_2$, possivelmente oriundo do contato do catalisador com umidade. Além disso, a estrutura disforme apresentando aglomerados apresentada nas micrografias do CAT_H não contribuiu para que haja melhor dispersão das fases ativas do catalisador, diminuindo com isso sensivelmente a sua atividade catalítica.

Os planejamentos fatoriais 2^3 realizados permitiram avaliar as influências das variáveis e de suas interações sobre a conversão em ésteres totais. A Figura 3 apresenta o diagrama de Pareto (Figura 3.a) e o planejamento fatorial 2^3 com contrastes geométricos (Figura 3.b) para o CAT_A . De acordo com o diagrama, o tipo de álcool, a massa do catalisador, a razão molar e as interações entre os efeitos dessas variáveis, exceto a interação tipo de álcool-percentual mássico do catalisador (1^*3), são considerados estatisticamente significativos num intervalo de confiança de 95%. Confrontando os resultados gerados pelo diagrama com os obtidos pelo planejamento fatorial 2^3 , observa-se que o efeito

do tipo de álcool é determinante na otimização do processo. O emprego de metanol favoreceu a reação levando a conversões médias na faixa de 83,8 a 93,8%. Enquanto que, ao usar-se o etanol, independente das demais variáveis do processo, a conversão em ésteres totais não é favorecida (valor máximo: 4,3% em média). Ao aumentar a razão molar álcool:óleo de 9:1 para 15:1 utilizando 6% de catalisador (CAT_A) pela via metílica observa-se um incremento de 6,03% em média no percentual de conversão em ésteres que chega a 89,85%. Quando utilizada a razão molar 15:1 variando-se o percentual mássico de catalisador de 6% para 10% a conversão em éster é aumentada em 4% passando de 89,85 a 93,85% (valor máximo obtido na conversão). Porém ao fixar a razão molar 9:1, mesmo variando o percentual de catalisador, a conversão total em éster não é alterada, permanecendo em 83,8%. Com o uso de 10% de catalisador percebe-se que ao aumentar a razão molar de 9:1 para 15:1 a conversão média aumenta em 10,5%, alcançando o seu valor máximo para as condições experimentais de 93,85%.

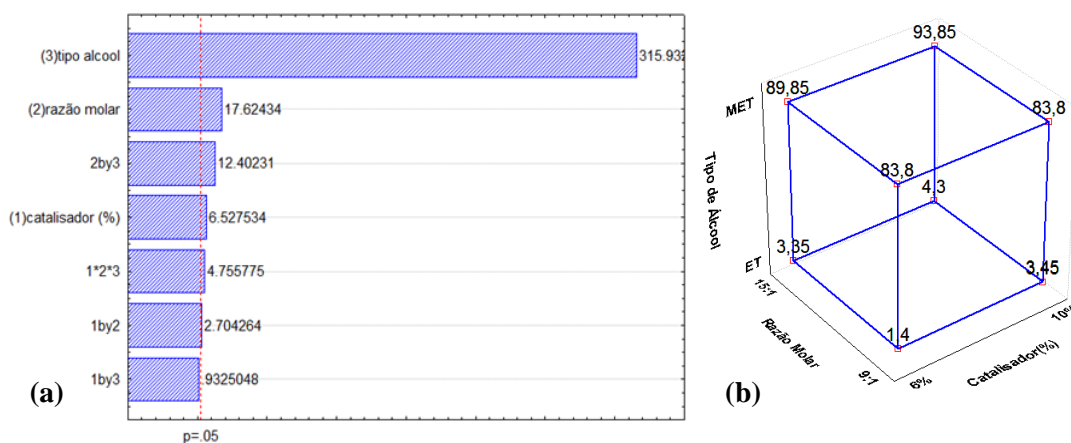


Figura 3- Diagrama de Pareto (3.a) e Planejamento Fatorial 2³ com contrastes geométricos (3.b) empregando o catalisador CaO (CAT_A);

De maneira similar a avaliação realizada para o CAT_A foi possível analisar os efeitos das variáveis na reação de transesterificação e suas interações ao utilizar o CAT_H, ainda que este tenha apresentado atividade catalítica menor quando comparado ao CAT_A. A figura 4 apresenta o diagrama de Pareto (Figura 4.a) e o planejamento fatorial 2³ com contrastes geométricos (Figura 4.b) para o CAT_H. Conforme explicitado no diagrama, todos os efeitos e suas interações são considerados estatisticamente significativos num intervalo de 95% de confiança. O efeito do tipo de álcool destaca-se em magnitude dos demais efeitos tornando-o variável determinante para a conversão total em éster. Isto é comprovado ao se verificar o planejamento fatorial 2³ que indica as maiores conversões em éster quando utilizado apenas um tipo de álcool (metanol). Ao utilizar o etanol, independente das demais variáveis do processo, a conversão em ésteres totais não é favorecida (valor máximo: 1,4% em média). Porém utilizando a via metílica, as conversões em éster alcançam valores que variam entre 64,2 a 80,2%. Considerando a utilização de 6% em massa de catalisador (via metílica) e aumentando a razão molar de 9:1 para 15:1, observa-se um acréscimo de 13,4% em média na conversão total de ésteres

passando de 64,2 a 77,6% em média. Ao utilizar a razão molar menor (9:1) e aumentar o percentual mássico de catalisador para 10% há um incremento no percentual de conversão em éster de 15,2% alcançando 79,4% em média. A conversão máxima em éster é atingida (80,2%) quando utilizada a razão molar de 15:1 com percentual mássico de catalisador de 10%.

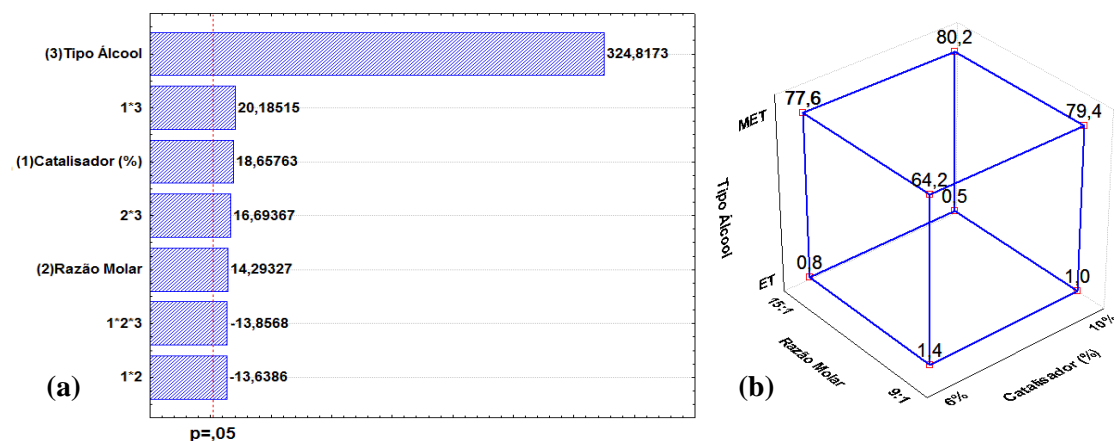


Figura 4- Diagrama de Pareto (4.a) e Planejamento Fatorial 2^3 com contrastes geométricos (4.b) empregando o catalisador CaO (CAT_H);

4. CONCLUSÕES

Catalisadores a base de óxido de cálcio derivados da casca de ovo de avestruz e do CaCO₃ comercial foram preparados via tratamento térmico, sendo caracterizados através das técnicas de FRX, DRX, BET e MEV. Os catalisadores apresentaram composição em CaO com discreta discrepância e traços de outros metais em forma de óxido. Os catalisadores foram identificados sob forma cristalina com estrutura cúbica. O Catalisador de origem mineral apresentou a presença de traços de Ca(OH)₂. As propriedades texturais dos CAT_A e CAT_H diferem consideravelmente, onde o CAT_H apresenta valores superiores. CAT_A apresentou micrografia que indica maior organização estrutural, em forma de ninhos de cupim, que o CAT_H, que se apresentou sob a forma de aglomerados disformes.

A atividade dos catalisadores foi avaliada indiretamente através do parâmetro de processo conversão em ésteres totais usando técnica de planejamento fatorial 2^3 . O biodiesel modelo foi o de algodão. Foram investigadas duas rotas de produção. A rota etílica apresentou valores para a conversão insignificantes. O CAT_A apresentou atividade catalítica superior aquela referente ao CAT_H. O efeito das variáveis de processo razão molar álcool:óleo e percentual mássico de catalisador sobre a conversão foram significativos para ambos catalisadores, sendo o CAT_A o material em que os efeitos foram mais incidentes.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores reconhecem o apoio dos CNPQ, PPGEQ-UFPE, UFRPE, UFPB, CETENE.

6. REFERÊNCIAS

ALMERINDO, G. I. Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel etílico. 2010. (Dissertação de Mestrado). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

BOEY, P.-L.; MANIAM, G. P.; HAMID, S. A. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 24, p. 6362-6368, 2009.

CHOUHAN, A. P. S.; SARMA, A. K. Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 9, p. 4378-4399, 2011.

KHEMTHONG, P.; LUADTHONG, C.; NUALPAENG, W.; CHANGSUWAN, P.; TONGPREM, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. *Catalysis Today*, v. 190, n. 1, p. 112-116, 2012.

NURFITRI, I.; MANIAM, G. P.; HINDRYAWATI, N.; YUSOFF, M. M.; GANESAN, S. Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. *Energy Conversion and Management*, v. 74, n. 0, p. 395-402, 2013.