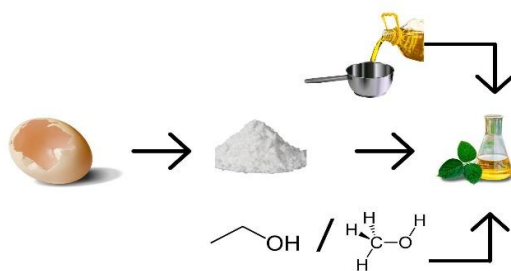


Graphical Abstract



After eggshell's calcination, a white powder, calcium oxide, is produced. Calcium oxide will later be added in the transesterification process, where waste cooking oil is present, along with a monoalcohol such as ethanol or methanol. And then, in the end, it will be obtained biodiesel as the final product.

CATALISADORES PROVENTE DA CASCA DO OVO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Ellen C. D'aguiar^a, Jéssica De Bona^a, Luiz F. F. de Braga^a, Milena N. A. Grigorio^a, Shayane V. de Souza^a, Gabriel K. B. Ferreira^b, Fernando M. Marques^a.

^a Instituto Federal Catarinense - *Campus* Araquari, 89245-000 Araquari - SC, Brasil.

^b CAS - Chemical Abstracts Service, 2540 Olentangy River Road, 43202 Columbus, OH, Estados Unidos.

Manuscrito com material suplementar

Manuscrito sem material suplementar

CATALYST FROM EGGHELL FOR BIODIESEL PRODUCTION

Biodiesel has been inserted into the energy matrix in order to replace the use of fossil fuels. This is due to the possible application of materials with low added value and lowest levels of air pollution. The obtaining process is through the transesterification or esterification reactions, requiring a transformation of lipids and alcohols into a mixture of alkyl monoesters, in the presence of a catalyst to enhance the process. From this, a renewable catalyst was produced from the eggshell by calcination. Subsequently, the obtained material was applied in the production of biodiesel, using methanol and reused oil from refectory's kitchen of the Instituto Federal Catarinense - *Campus Araquari*. In addition, both catalyst synthesis and biodiesel production yields were determined, as well as the calculation of the biodiesel specific mass. It can be concluded that the catalyst obtaining process afforded an efficient yield. Biodiesel produced after the transesterification reaction showed 30% yield; Only the biodiesel from the duck eggshell had a specific mass within the range determined by (ANP).

INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis foram e ainda são muito importantes para a economia, porém, por serem consumidos rapidamente não são considerados renovável, além de que a grande utilização destes combustíveis traz consigo diversos impactos ambientais. Entre esses impactos há a emissão de dióxido de carbono desses combustíveis, um dos maiores causadores do efeito estufa, e os riscos envolvendo armazenamento e extração desses combustíveis, que podem causar inúmeros problemas, não só para o meio ambiente, mas também para a saúde humana. Sendo assim, biocombustíveis são considerados uma alternativa sustentável, principalmente por utilizar no processo de produção, produtos que seriam descartados, transformando-os em substitutos sustentáveis e economicamente viáveis.¹

Atualmente o biodiesel é uma alternativa de biocombustível que consiste na produção de óleo transesterificado a partir de fontes renováveis, possuindo um menor grau de poluição quando comparado com os combustíveis fósseis. As matérias primas para produzir este combustível são óleos vegetais, gorduras animais ou resíduos orgânicos diversos e sua produção pode ser realizada a partir de reações de esterificação e transesterificação.² O método de transesterificação é mais usual e tal processo consiste na transformação de um éster em outro a partir da troca dos grupos alcóxidos, na presença de um mono-álcool e um catalisador.³

O trabalho foi desenvolvido no Instituto Federal Catarinense- *campus* Araquari e constituiu na produção de catalisadores provenientes da casca do ovo de galinhas caipira e de granja (CC e CG), marrecos (CM) e de pata (CP), a fim de reutilizar o resíduo. Posteriormente os catalisadores foram utilizados na produção de biodiesel, a fim de verificar se os diferentes tipos de ovo promoveram diferenças na eficiência do catalisador e conseqüentemente no rendimento do biodiesel gerado.

Biodiesel

O biodiesel é definido, de acordo com a Agência Nacional de Petróleo (2014)⁴ como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal”. A partir disso e, devido às preocupações ambientais advindas do grande consumo dos combustíveis fósseis, o biodiesel está sendo introduzido gradualmente na matriz energética brasileira, a partir da adição obrigatória deste no diesel de petróleo, sendo que atualmente a proporção de biodiesel presente é de 10% v/v, visando assim diminuir a dependência dos derivados fósseis.⁵

O processo de transesterificação está fortemente relacionado com a produção de biodiesel, consistindo em uma reação química que transforma triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gordura animal, na presença de álcoois e um catalisador em uma mistura de monoésteres alquílicos⁶ (Figura 1). Os álcoois mais frequentemente utilizados são os de cadeia curta, como metanol, etanol, propanol e butanol, sendo os dois primeiros álcoois citados, os mais usados.

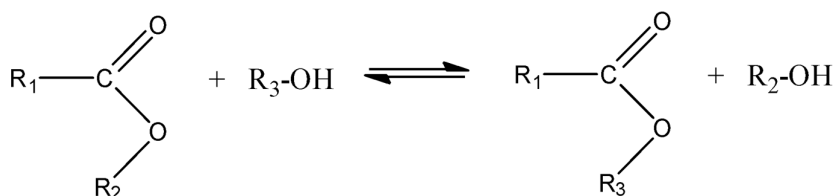


Figura 1. Reação de transesterificação

Para garantir a eficiência do processo de transesterificação é necessário controlar algumas variáveis, como a presença de água no meio, já que esta é uma das maiores interferentes na reação, visto que uma vez formados os ésteres, na presença de água, podem sofrer hidrólise. Tal reação leva à formação de ácido graxo livre que reage com o metal do catalisador presente na reação, resultando em um sal estável conhecido como sabão ao invés da mistura de monoésteres alquílicos, caracterizados como biodiesel, pois a presença de água propiciou a reação de saponificação.⁷

Catalisadores

Na química, o conceito de catalisador se define como uma substância com capacidade de acelerar uma reação, não sendo consumida no processo. Existem diversos tipos de catalisadores e de catálise, como os biológicos, ácidos, básicos, homogêneos, heterogêneos dentre outros. Porém, a catálise homogênea e a heterogênea possuem maior relevância devido ao tema da pesquisa, na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão presentes na mesma fase, desta maneira o rendimento da reação é relativamente alto, já que há uma maior interação molecular entre os compostos. Quanto à catálise heterogênea, o sistema em reação se encontra num estado físico diferente do catalisador, como por exemplo o catalisador constituído de óxido de cálcio que provém da casca do ovo, em geral, essa catálise é possível quando um catalisador em fase sólida, o óxido de cálcio, reage com substâncias em fase líquida ou gasosa, desta forma, a reação possui um menor rendimento.⁸ Contudo, há uma vantagem no uso de catalisadores heterogêneos, pois, ainda que possuam menor rendimento, podem ser reutilizados após a reação de catálise através de uma lavagem e secagem, o que pode ser mais econômico no contexto industrial. O mecanismo de reação de transesterificação utilizando óxido de cálcio como catalisador proposto por Kozu et al.⁹ está apresentado na Figura 2.

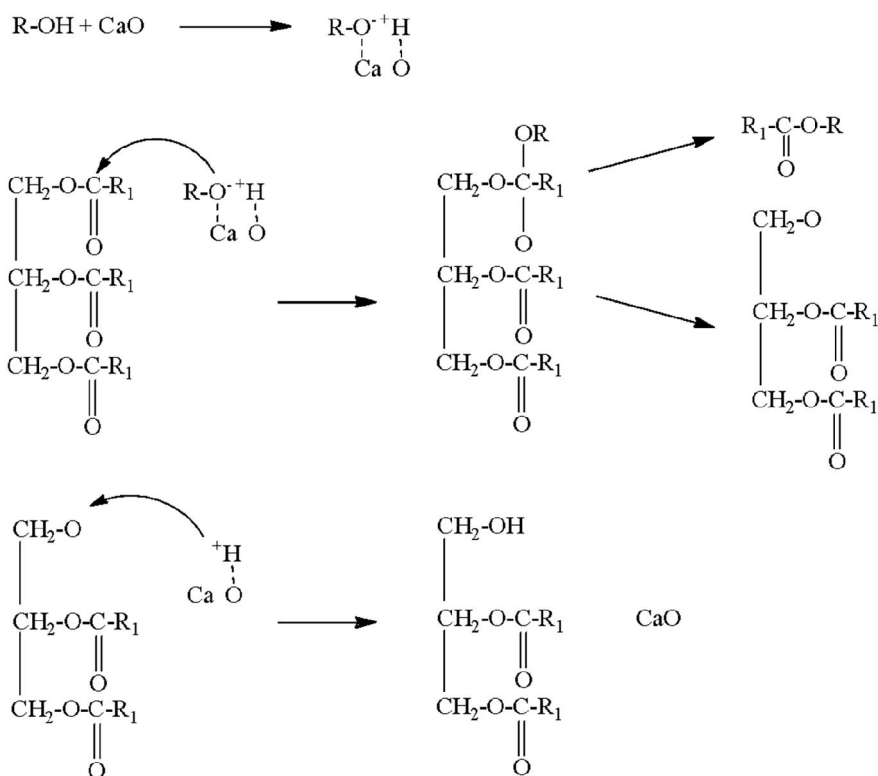


Figura 2. Mecanismo de reação proposto por Kouzu et al, 2008 para a transesterificação de triacilglicerídeos

PARTE EXPERIMENTAL

Coleta e separação

Na primeira etapa foi realizada a coleta das cascas de ovos, sendo que as provenientes de (CM) foram coletadas no incubatório do Instituto Federal Catarinense - *campus* Araquari e as demais foram fornecidos pelos próprios integrantes do grupo. Em seguida foi realizada a separação dos materiais em grupos, que foram classificados em ovos de: galinha caipira, galinha de granja, marreco e de pata, da mesma forma, foram coletados ovos de galinha brancos e vermelhos. Além disso foi realizada a coleta de cerca de 2 litros de óleo de soja reutilizado, no refeitório do Instituto.

Pré-tratamento

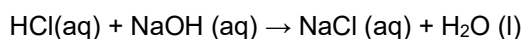
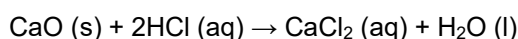
Calcinação

Após a primeira etapa foi realizado o pré-tratamento das cascas, em que os ovos já separados em grupos, foram lavados e armazenados em temperatura ambiente para a evaporação gradual da água. Após isso foram triturados com o uso de um liquidificador.

As amostras das cascas de ovos foram direcionadas ao forno mufla e aquecidas até a temperatura ser estabilizada em 840 °C, permanecendo nas mesmas condições durante 4 horas, a fim de degradar o carbonato de cálcio (CaCO₃) por meio da utilização de elevadas temperaturas, transformando-se em óxido de cálcio.

Para a confirmação do resultado do procedimento, foi realizada uma retrotitulação em triplicata, que consistiu em adicionar uma gota de fenolftaleína em uma parcela da amostra, e misturado em excesso HCl, padronizado, para depois essa solução ser neutralizada com NaOH padronizado. Após isso foi possível calcular a massa final de CaO, com base nas reações de neutralização (reação 1) podendo analisar o rendimento da calcinação.

Reação 1. Retrotitulação do CaO



Obtenção do biodiesel

Foi realizado o processo de filtragem para a retirada de possíveis impurezas sólidas e o aquecimento do óleo até seu ponto de ebulição, visto que este é superior ao da água, a fim de removê-la do meio.

Após o processo para obtenção do catalisador, cerca de 0,75 g deste foi adicionado a 30 mL de etanol, resultando assim em uma solução que foi misturada posteriormente a 50 mL de óleo de soja reutilizado previamente aquecido, sendo que esta mistura foi realizada em banho-maria a uma temperatura de cerca de 60 °C, permanecendo sob constante agitação durante 3 horas. Posteriormente a esse processo, a amostra foi transferida para uma proveta e a parte superior da solução foi pipetada para outro recipiente, a fim de separar a glicerina, que decantou na solução, do biodiesel formado.

A partir disso foram realizadas análises do biodiesel formado, comparando a eficiência dos diferentes tipos de cascas de ovos coletados. Os valores de massa específica do produto formado foram determinados a partir de um picnômetro, comparando o valor obtido com o encontrado nas normas vigentes deste combustível. Além disso foi calculada a eficiência da reação, a partir da relação entre o volume da parte superior do produto formado e o volume total. Também foi realizada a análise cromatográfica em camada delgada do biodiesel, proveniente dos diferentes tipos de catalisadores e

utilizando tanto o metanol quanto o etanol. Para esse processo foi utilizada como fase móvel uma solução de hexano/ éter/ ácido acético (40:10:1, v/v).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a análise dos diferentes métodos para a realização da calcinação, optou-se pela utilização de um forno Mufla a cerca de 840° C durante 4 horas, pois este método quando comparado aos outros, foi considerado o que possuía maior rendimento, utilizando menor temperatura e energia. Além disso, tanto para a produção quanto para a identificação do biodiesel, foi escolhida a técnica proposta por Geris *et al* (2007)¹⁰ por apresentar processos mais simples e eficientes que conseguem ser reproduzidos no laboratório do campus. Sendo assim este projeto foi realizado a partir de quatro etapas distintas, classificadas em: (i) coleta e separação, (ii) pré-tratamento, (iii) calcinação e (iv) aplicação.

Coleta, separação e pré-tratamento

Foram coletados cerca de 87 g de (CC), 281 g de (CG), 30 g de (CP) e 136 g de (CM); devido à facilidade de obtenção de (CM e CG), essas apresentaram maiores quantidades de coleta. Após serem classificados em grupos, foi realizado o pré-tratamento onde as cascas foram trituradas e conseqüentemente tiveram sua granulometria reduzida. Vale ressaltar que para a realizar a reação de transesterificação, não foi considerado o tamanho granulométrico, ou seja, foi utilizado todo o catalisador formado sem passar por um peneiramento prévio.

Calcinação

As cascas de ovos, após passarem pelo forno mufla apresentaram uma coloração branca, porém com algumas partes de grãos pretas, sendo que uma hipótese para isso é a calcinação incompleta destas frações, podendo ser resolvido a partir da realização de uma calcinação com temperatura maior ou o aumento do tempo de permanência da amostra no forno mufla. Os dados referentes ao cálculo do rendimento da calcinação através da titulação de retorno estão descritos na tabela 1.

Tabela 1. Teor de CaO

Tipo de ovo	Teor (%)
Caipira	82

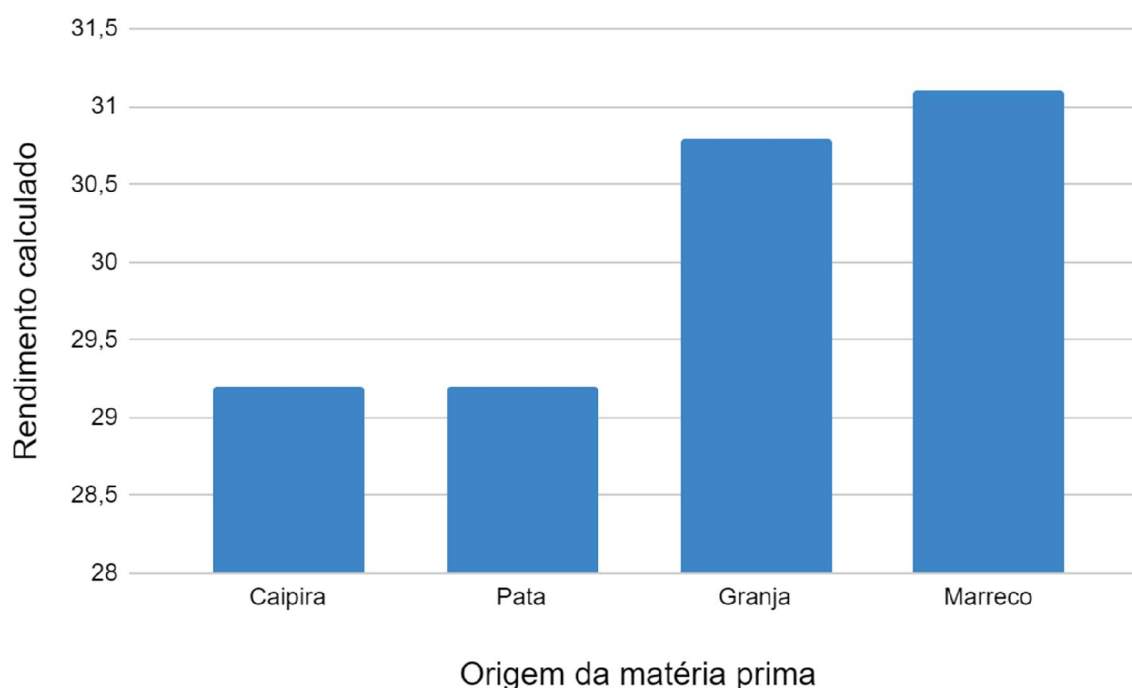
Granja	79
Marreco	94
Pata	60

Com base no resultado da titulação, percebe-se que a (CM) obteve maior rendimento quando comparada com as demais, porém todos apresentaram um valor relativamente alto. Tal fato, pode ser explicado a partir da diferença na composição das rações servidas para as aves, ou seja, a quantidade de cálcio em sua alimentação influenciaria diretamente na porcentagem desse mineral nos ovos.

Aplicação

Ao realizar a reação de transesterificação foram obtidas 3 fases, uma constituída majoritariamente do catalisador, outra provavelmente de glicerol e a parte superior da mistura composta por uma substância transparente, sendo que este possui indícios de ser o biodiesel formado. A partir disso foi calculada a eficiência desse componente com relação ao volume final, comparando também entre os tipos de ovos, obteve-se qual gerou um maior rendimento (Gráfico 1).

Figura 1. Gráfico de comparação do rendimento da reação de obtenção do biodiesel com diferentes catalisadores



Após o cálculo de rendimento, constata-se que o biodiesel produzido utilizando o catalisador proveniente da (CM) obteve rendimento de 31,1%, sendo o maior obtido, uma hipótese para este

resultado é que quanto maior o rendimento da calcinação, mais elevado seria o rendimento na produção de biodiesel. No entanto, o biodiesel formado a partir dos catalisadores de caipira e granja, que haviam apresentado alta eficiência, não foram condizentes com a hipótese apresentada anteriormente, visto que apresentaram rendimento de 29,2 e 30,8%, respectivamente. Enquanto isso, o biodiesel produzido através do catalisador da (CP), apresentou rendimento de 29,2%, igual ao de caipira, mas como apresentou o menor rendimento de calcinação, demonstra-se coerente com a hipótese.

Além disso foi realizada a determinação da massa específica do produto formado, utilizando a técnica do picnômetro, após isso estes valores encontrados foram comparados com a massa específica tabelada pela ANP (tabela 2).

Percebe-se que somente o biodiesel formado pelo (CP) apresentou um valor dentro da legislação vigente, sendo que os outros produtos formados chegaram apenas próximo do tabelado, exceto o de caipira que apresentou um valor muito divergente com relação ao esperado.

Tabela 2. Massa específica do biodiesel (metanol)

Tipo de ovos	Massa específica calculada (g/cm³)	Massa específica tabelada (g/cm³)
Caipira	0,7442	0,85 – 0,9
Granja	0,8063	
Marreco	0,8063	
Pata	0,8767	

A técnica cromatográfica permite diferenciar as substâncias menos polares de outras com uma polaridade maior, já que essas avançam mais rapidamente que as substâncias mais polares, ou seja, quando estiverem presentes várias substâncias, cada uma irá se comportar segundo suas propriedades de solubilidade e adsorção, dependendo dessa forma, dos grupos funcionais presentes na sua estrutura. Sendo assim, esta diferença na velocidade resultará em uma separação dos componentes da amostra, resultando em manchas que correspondem a um componente presente na mistura original. A partir disso, para verificar qualitativamente a conversão dos triglicerídeos foi realizada uma

cromatografia em camada delgada obtendo uma placa com sinais cromatográficos, demonstrado na figura 3 que representa o biodiesel feito com metanol e, na figura 4 com etanol.

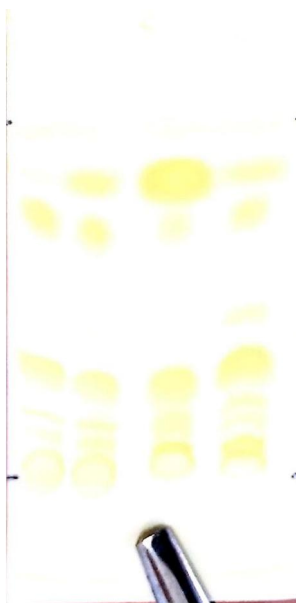


Figura 3. Cromatoplasas referentes ao biodiesel obtido a partir dos catalisadores de Granja, Caipira, Marreco e Pata utilizando metanol.

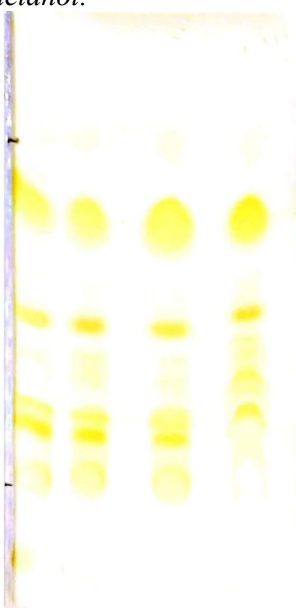


Figura 4. Cromatoplasas referentes ao biodiesel obtido a partir dos catalisadores de Granja, Caipira, Marreco e Pata utilizando etanol.

A partir dessa análise pode-se perceber que a amostra continha diversas substâncias, demonstrado pelos diferentes pontos de retenção, sendo esse resultado coerente devido a utilização do óleo reutilizado. Com relação ao biodiesel, pode-se perceber uma possível formação deste já que a faixa

superior do cromatograma representa as substâncias mais apolares, que neste caso são os ésteres provenientes da transesterificação.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a partir dos resultados obtidos, a calcinação obteve um rendimento considerado bom, sendo que o catalisador proveniente da (CM) apresentou o melhor resultado, podendo ser consequência da diferença na alimentação das aves. Assim como esperado, o CaO por ser heterogêneo pode ser reutilizado após a secagem na estufa, no entanto, não foram realizados testes para checar se poderia ser reutilizado mantendo sua eficiência.

Com relação ao produto formado após a reação de transesterificação, observou-se que a média do volume da parte correspondente ao biodiesel foi de cerca de 30% do volume final, no entanto, não é possível fazer uma conclusão a respeito da eficiência do processo de transesterificação, visto que comumente o cálculo é realizado com base na conversão molar. Com relação a massa específica, o valor calculado apresentou próximo do tabelado, demonstrando uma possível formação de biodiesel. Enquanto que a análise cromatográfica apresentou diferentes pontos de retenção, devido principalmente ao óleo reutilizado conter impurezas que podem ter influenciado na corrida cromatográfica, sendo que os pontos superiores demonstram uma possível formação do biodiesel, utilizando os diferentes tipos de catalisador, devido a sua polaridade com relação às outras substâncias.

REFERÊNCIAS

1. <https://pt.solar-energia.net/energias-nao-renovaveis/combustiveis-fosseis>, acessada em março de 2019.
2. Mendes, L. F. B.; *Tese de Mestrado*, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2015.
3. <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>, acessada em maio de 2019.
4. <http://unicontrolbrasil.com/modules/default/files/legislation/d2ca2d07e6c3a6dfe8e7437cbf93ee6f.pdf>, acessada em maio de 2019.
5. <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2018-03/aumento-para-10-do-percentual-de-biodiesel-no-diesel-entra-em-vigor>, acessada em maio de 2019.

6. <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj0847od02wyiv802hvm3juldruvi.html>, acessada em maio de 2019.
7. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02540534>, acessada em maio de 2019.
8. Dias, F. R. F.; Ferreira, V. F.; Cunha, A. C.; *Quim. Nova* **2012**, 4, 840.
9. <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.466.7263&rep=rep1&type=pdf>, acessada em novembro de 2019
10. Geris, R.; dos Santos, N. A. C.; Amaral, B. A.; Maia, I. S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1369.