

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO A BASE DE ESTERCO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Anne Katarine P. de Santana¹; Claudia C Cardoso¹

¹ 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: 52.272-900.

Palavras-Chave: Reciclagem, tecnologia verde, resíduo agrícola.

Introdução

Apesar do biodiesel ser um combustível renovável e sua presença ser obrigatória em 14% (B14) no diesel veicular no Brasil desde março/2024, sua produção eficiente ainda é um grande desafio industrial, tanto sob um ponto de vista técnico quanto econômico. Dessa forma, novas pesquisas ainda se fazem importantes na busca de substituição dos derivados de petróleo e, dentro dessa perspectiva, esse trabalho propõe viabilizar a produção do biodiesel através de tecnologia verde.

O uso de biodiesel como combustível vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste combustível tem um potencial promissor em vários setores, tais como, social, ambiental e tecnológico. A maior parte do biodiesel é produzida hoje pela transesterificação de triglicerídeos de óleos comestíveis usando metanol e um catalisador alcalino homogêneo, mais especificamente o NaOMe. A reação sob catálise homogênea geralmente ocorre entre 60-80 °C a pressão atmosférica. Os produtos brutos, neste caso, o glicerol e o biodiesel obtidos são separados por sedimentação seguida da neutralização do catalisador. No entanto, esse processamento de purificação do biodiesel e a impossibilidade de reuso do catalisador, aumentam os custos de produção e o torna menos competitivo financeiramente em comparação com óleo diesel à base de petróleo (Di Serio e colaboradores, 2008).

O custo do biodiesel certamente poderia ser reduzido usando um catalisador heterogêneo em vez de um homogêneo, resultando em uma maior qualidade de ésteres e glicerol, que podem ser mais facilmente e prontamente separados, pois nesse caso, o glicerol não necessitaria de operações de refino caras (Di Serio e colaboradores, 2007). Além disso, a maioria dos catalisadores heterogêneos possui a capacidade de reuso na síntese do biodiesel. Segundo Maneerung e colaboradores (2016), os catalisadores heterogêneos a base de CaO têm recebido atenção por serem atóxicos, possuem propriedades básicas altas e baixa solubilidade em biodiesel. O autor alicerça essas informações baseadas em outros estudos relacionados a eficiência de catalisadores a partir de CaO de resíduos naturais, como casca de ovo de pato, concha de ostra, concha de vieira, concha de mexilhão, azeite de dendê, casca de caracol e ossos de galinha.

Cardoso e colaboradores (2020) estudaram a respeito da atividade catalítica de catalisadores heterogêneos de CaO obtidos por meio de resíduos do sururu, caranguejo, marisco e mexilhão. Diante dos resultados, concluíram que os catalisadores provenientes de cascas de caranguejo e sururu possuíam além de CaO (88,4% e 98,6% respectivamente), uma quantidade significativa de SrO (0,84% e 0,39% respectivamente) e menores tamanhos de partículas, o que pode influenciar em uma melhor atividade desses catalisadores. Um de seus resultados mostra que na reação utilizando o catalizador CaO-Sururu, em apenas 1 h de refluxo resultou em um rendimento de 89% de biodiesel.

Os resultados trazidos nesse resumo se remetem ao aproveitamento do esterco de galinha, porco, vaca, cabra e ovelha como precursor de catalisador heterogêneo que pode ser

substituído pelo catalisador homogêneo utilizado comercialmente. É de conhecimento comum que esses esterco *in natura* servem de adubos em plantações devido ao seu alto teor nitrogênio, fósforo e potássio (NPK). Entretanto, também se encontra estudos de sua composição metálica onde se percebe a presença de cálcio, magnésio, especialmente nos esterco de galinhas (Severino et al, 2006), bem como metais de transição tal qual o alumínio (Gomes, 2008). Esse trabalho traz resultados do processamento térmico desses esterco e sua caracterização para posterior uso como catalisador heterogêneo na síntese do biodiesel.

A tecnologia apresentada neste trabalho poderá ter aplicabilidade para todos os fabricantes de biocombustíveis, especialmente para os interessados em utilizar tecnologias verdes, inovadoras, de baixo custo e de alta eficiência, a partir da reutilização de uma riqueza natural e agregando ganhos econômicos e ambientais.

Material e Métodos

Os esterco bovino, suíno, caprino, ovino e de galinha foram coletados nos currais do Campus do IFPE em Vitória de Santo Antão e levados para o Laboratório de Óleo e Biodiesel (LOB) da UFRPE (sede). A coleta dos dejetos como os de galinha, ovelha e cabra que estavam mais sólidos foi feita manualmente usando luvas, já a coleta dos dejetos de porco e vaca foi feita com o uso de vassoura e pá. Foi coletado aproximadamente 1 kg de cada esterco, e as amostras foram armazenadas em recipientes tampados e rotulados.

Na etapa da secagem, as amostras foram aos poucos levadas para vidrarias secas, como béqueres, copos, placas e cápsulas, e levadas a estufa a temperatura de 110 °C durante 1 h. Após isso, foram colocadas no dessecador por 1 h sob vácuo, e em seguida, era feita uma nova pesagem. O procedimento foi repetido até que fosse notado apenas uma pequena variação na pesagem de uma secagem e outra.

Após a etapa de secagem, toda a amostra foi triturada em liquidificador doméstico e peneirada na Peneira para Análise Granulométrica Latão Inox 304,8 Abertura em mm/ μ m 212, ABNT/ASTM e TYLER-MESH 65 da Bertel. As amostras peneiradas e o resíduo não peneirado foram pesados e guardados em recipientes diferentes de acordo com a amostra de cada animal.

Para a calcinação, os esterco bovinos, caprino, suíno, ovino e de galinha secos foram colocados em cadinhos de porcelana e pesados na balança semi-analítica, e posteriormente, dispostos dentro da mufla antes que ela fosse ligada. A calcinação foi realizada utilizando a mufla Linn Elektro Therm LM 312.06. A mufla permaneceu fechada durante todo o processo. Para a mufla atingir a temperatura de 900 °C, levava cerca de 1 h, e ao atingir essa temperatura, eram calcinados durante 3 h. Após o fim da calcinação, a mufla era aberta e ao atingir a temperatura de aproximadamente 200-300 °C os cadinhos eram colocados no dessecador com o auxílio de uma luva e pinça metálica, e em seguida era feito vácuo. No dia seguinte, os cadinhos eram pesados novamente e o produto era transferido para um eppendorf rotulado e tarado. A cada calcinação, as amostras eram colocadas em tubos de eppendorf diferentes, independentemente se fosse do mesmo tipo de esterco.

Resultados e Discussão

A secagem dos esterco de vaca, ovelha e cabra foi dividida em dois lotes enquanto as de porco e as de galinha foi realizada com apenas um lote. O 1º lote das amostras de esterco de vaca foi realizado em 9 etapas de secagens, enquanto o 2º lote houve 6 etapas de secagens; nas amostras das ovelhas e cabras, tanto o 1º como o 2º lote foram executadas em apenas 3 etapas de secagens. Em relação a amostra de galinha, o único lote passou por 5 etapas de secagens, já nas do porco, o único lote passou por 6 etapas de secagens.

No processo de secagem foram removidos tanto a umidade como os voláteis. De modo geral, o processo de secagem era finalizado ao se perceber pouca variação do percentual de umidade/voláteis entre a última e penúltima etapa de secagem.

Na tabela 1 temos o resumo dos resultados da secagem das amostras secas dos esterco bovinos, caprinos, suínos, ovinos e de galinha.

Tabela 1: Rendimento das secagens das amostras de vaca, galinha, cabra, ovelha e porco.

Amostra	Massa Úmida (g)	Massa Seca (g)	Rendimento (%)
Vaca	846,027	678,706	80,22
Galinha	379,988	242,0709	63,70
Cabra	168,903	146,535	86,76
Porco	633,432	466,734	73,68
Ovelha	386,222	271,383	70,27

Ao analisar as secagens, constata-se o rendimento está inversamente proporcional ao aspecto pastoso das amostras em seu momento de coleta. As amostras do porco e da vaca foram coletadas momentos após de serem excretadas, no caso das amostras de galinha, por serem espalhadas pelo galinheiro e em menor quantidade de excreção, a umidade e voláteis foi naturalmente se dissipando no ambiente nas condições ambientais, ao passo que as amostras dos excretos das cabras e ovelhas saem na forma de bolinhas já quase secas.

Calcinação é o tratamento térmico pelo qual a amostra é submetida, no intuito de remover carbono, hidrogênio e elementos não metálicos na forma de CO₂, água e outros gases. Geralmente, o produto resultante é apresentado na forma de óxidos metálicos como mostra o exemplo a seguir:



A fim de comparar a eficiência catalítica de nossos catalisadores, utilizamos o mesmo procedimento adotado por nosso grupo do LOB, quando anteriormente foram calcinadas amostras de moluscos e bivalves para produzir catalisadores heterogêneos para a síntese do biodiesel. Portanto, os esterco foram calcinados da mesma forma, a 900 °C por 3 h (Cardoso e colaboradores, 2020).

Após a calcinação e resfriamento em dessecador, esse material foi rapidamente transferido para eppendorf previamente rotulado e tarado a fim de se evitar demasiado contato com a umidade do ar. Então a massa do produto calcinado (MC) foi medida e seu respectivo rendimento calculado baseado na massa da respectiva amostra seca. De modo indireto foi medido a massa de voláteis (V) removido no processo de calcinação (Tab. 2).

Na tabela 1 apresentamos o resumo dos resultados da calcinação das amostras secas dos esterco bovinos, caprinos, suínos, ovinos e de galinha.

Tabela 2: Rendimento das calcinações das amostras de vaca, galinha, cabra, porco e ovelha.

Amostra	Massa Seca (g)	Massa Calcificada (g)	Rendimento (%)
Vaca	12,998	11,685	89,90
Galinha	11,207	6,651	59,35
Cabra	20,711	18,306	88,39
Porco	12,268	9,679	78,90
Ovelha	11,174	7,609	68,10

Ao analisar os rendimentos do processo de secagem, percebe-se que quanto maior a quantidade de voláteis, menor será seu rendimento de massa seca. Nesse caso, o esterco da galinha apresentou maior quantidade de umidade/voláteis e por isso menor rendimento. Quanto ao processo de calcinação, quanto menor quantidade de matéria orgânica, maior será o rendimento da massa calcinada. Em nosso caso, o esterco da galinha apresentou maior quantidade de matéria orgânica e portanto, menor rendimento de calcinação.

Conclusões

No presente trabalho foram propostos novos catalisadores heterogêneos obtidos a partir da calcinação dos resíduos dos estercos de vaca, galinha, cabra, ovelha e porco.

Na tabela 3 condensamos os resultados apresentados nas etapas de processamento térmico e calculamos o rendimento geral que envolve ambas as etapas de secagem (Tab. 1) e calcinação (Tab. 2).

Tabela 3: Rendimento geral das secagens e calcinações dos estercos de vaca, galinha, cabra, porco e ovelha.

Amostra	Rendimento da secagem (%)	Rendimento da calcinação (%)	Rendimento Geral (%)
Vaca	80,22	89,90	72,12
Galinha	63,70	59,35	37,81
Cabra	86,76	88,39	76,68
Porco	73,68	78,90	58,13
Ovelha	70,27	68,10	47,85

Na etapa da secagem, a galinha apresentou maior quantidade de umidade/voláteis, seguido da ovelha, do porco, da vaca e por fim, da cabra, sendo essa última a amostra mais seca e portanto com menos voláteis, apresentando o maior rendimento na etapa de secagem. Enquanto isso, na etapa de calcinação, o esterco da galinha também apresentou maior quantidade de matéria orgânica e portanto, menor rendimento de calcinação. Esses óxidos resultantes foram usados como catalisadores heterogêneos. Em um trabalho a ser apresentado por outra autora nesse mesmo evento, iremos abordar a eficiência catalítica desses catalisadores 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 CENAPESQ/UFRPE por realizar as calcinações e ao LOB/UFRPE por viabilizar as secagens.

Referências

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.*, Vol. 31, No. 4, 756-767. doi: 10.21577/0103;

DI SERIO, M., COZZOLINO, M., GIORDANO, M., TESSER, R., PATRONO, P., & SANTACESARIA, E. (2007). From Homogeneous to Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(20), 6379–6384;

DI SERIO, M., TESSER, R., PENGMEI, L., & SANTACESARIA, E. (2008). Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy & Fuels*, 22(1), 207–217;



GOMES, JOSILDA JUNQUEIRA AYRES ET AL. Composição química de composto orgânico preparado com esterco de equino e leucena. (*Leucaena leucocephalla* Lam de Wit). *Revista Brasileira De Agroecologia*, v. 3, n. 1, p. 71-77, 2008;

LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JUNIOR, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanoica. *Química Nova* 2007, 30, 600. https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300019;

MANEERUNG, T., KAWI, S., DAI, Y., & WANG, C.-H. (2016). Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure. *Energy Conversion and Management*, 123, 487–497;

SEVERINO, LIV SOARES; LIMA, R. D. L. S.; BELTRÃO, NE de M. Composição química de onze materiais orgânicos utilizados em substratos para produção de mudas. *Embrapa Algodão-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)*, 2006.