

PREPARAÇÃO DO CATALISADOR HETEROGÊNEO A PARTIR DE OSSOS DE ORIGEM BOVINA PARA A REACÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO E SUA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICO

Autores: Pedro Guilherme João

Albano Manuel Kanga

Isaú Alfredo Bernardo Quissindo

Kabongo Mutobola Celestino

E-mail: albanokanga@hotmail.com, temba96@hotmail.com, josuealf.2011@hotmail.com, e kabongomutobola19@gmail.com

RESUMO Data de recepção: 22/04/2020

Data de aceitação: 05/06/2020

Este trabalho propõe-se preparar um catalisador heterogêneo à base de CaO extraído de ossos de origem bovina. Os ossos passaram em lixiviação com CH₃COOH seguida da precipitação de CH₃COOCa e CH₃COOMg por iões CO₃²⁻. A sua estrutura foi determinada por tomografia e RX-D. As características revelaram-se promissoras, em termos de reaproveitamento de resíduos orgânicos animais, baixos custos de preparação e melhor rendimento no processo catalítico.

Palavras-chave: Catalisador Heterogêneo, Lixiviação, Ossos de Bovino

PREPARATION OF HETEROGENEOUS CATALYST FROM BOVINE BONES FOR THE TRANSESTERIFICATION REACTION AND ITS PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION

ABSTRACT

This work proposes to prepare a heterogeneous catalyst based on CaO extracted from bones of bovine origin. The bones were leached with CH₃COOH followed by the precipitation of CH₃COOCa and CH₃COOMg by CO₃ ions. The characteristics are promising in terms of reusing organic animal waste, low preparation costs and the best performance in the catalytic process.

Keywords: Heterogeneous Catalyst, Leaching, Bovine Bones

Introdução

Várias investigações científicas são actualmente orientadas no sentido de substituir parcialmente ou completamente o combustível de origem fóssil pelo biocombustível e garantir assim um desenvolvimento sustentável. O biodiesel é um destes substitutos do combustível convencional e já está sendo utilizado em motores de ciclo de diesel. Ele pode ser usado puro ou em proporção variável com o gasóleo (Lee, 2013; Figueiredo e Ribeiro, 1987).

Atualmente, o biodiesel é produzido principalmente pela reacção de transesterificação desses óleos na presença de um álcool de cadeia curta (metanol, etanol, propanol ou butanol). Esse processo diminui a viscosidade do óleo e conseqüentemente, melhora o desempenho do motor diesel (Vierra, 2018).

A referida reacção ocorre por catálise homogénea ou heterogénea, e pode ser influenciada por alguns fatores como a pureza dos reagentes, o tipo de álcool, o tipo de catalisador, o rácio molar óleo/álcool, a agitação da mistura, a temperatura e o tempo de reacção.

A catálise homogénea em meio alcalino é a rota tecnológica predominante para a produção de biodiesel, devido à sua maior rapidez, simplicidade e eficiência. Mas os catalisadores homogéneos têm a desvantagem de se encontrar na mesma fase que os reagentes, os produtos e os resíduos, exigindo vários métodos de separação e lavagem, o que dificulta a etapa final de purificação do biodiesel obtido (Araújo, 2017; Guzzi e Erdóhelyi, 2001).

Os catalisadores heterogéneos são facilmente eliminados do processo por simples filtração, mas o custo da sua preparação é mais elevado por envolverem processos da nanotecnologia e uso de metais caros. Assim, surge a necessidade de preparar um catalisador heterogêneo que pode ser facilmente removido da mistura reacional e reutilizável, mas cuja matéria prima seja abundante, de baixo custo e ambientalmente sustentável. Por isso, neste trabalho, à semelhança de alguns investigadores (Vierra, 2018; Puna *et al.*, 2009; Gustavo, 2014) que prepararam o catalisador a partir de cascas de ovo de galinha para a transesterificação, propõe-se preparar um catalisador à base de óxido de cálcio extraído de ossos de origem bovina cujos resíduos constituem um problema ambiental. Aplicou-se o método de precipitação para obter um catalisador mássico, permitindo uma mistura mais uniforme à escala molecular e um maior controlo sobre a distribuição de tamanho de poros. Contudo, este método tem como desvantagem o facto de, se

dois ou mais compostos metálicos estiverem presentes, poderem precipitar em simultâneos e afectar a estrutura final do sólido catalisador. Esta estrutura (morfologia, poros e área específica) depende das condições experimentais como o pH do meio, concentração das soluções utilizadas, tipo de solventes, temperatura, velocidade de precipitação, maturação do precipitado, lavagem, secagem e tratamentos térmicos (Orfão e Lemos, 1987). Os catalisadores mássicos mais utilizados nestes processos são os hidrotálcitos ou argilas. Estes são hidróxidos mistos laminares geralmente na forma calcinados em que parte dos catiões bivalentes M^{2+} (Ca, Mg; Co, etc.) se encontram substituídos por catiões trivalentes M^{3+} (Al, Cr, Fe.) (Knothe, 2009). Esta substituição gera um excesso de cargas positivas nas lamelas, que é compensado por aniões interlamelares An^- , em geral CO_3^{2-} . Foram utilizados vários catalisadores heterogêneos na reacção de transesterificação com diferentes tipos de óleos, mas o SrO e muito mais o CaO apresentaram melhores actividades catalíticas e bom rendimento de conversão (Lee, 2013; Guzzi e Erdöhelyi, 2001).

O objectivo deste trabalho é caracterizar o catalisador preparado á base de óxido de cálcio extraído de ossos de origem bovina para a reacção de transesterificação.

Desenvolvimento

Parte experimental

O método utilizado para a preparação do catalisador é a precipitação selectiva do óxido de cálcio contido nos ossos de bovinos adaptando o processo proposto por Colsar (1980), de preparação de sais, verde de cobre e rosa de cobalto, a partir de mineral heterogénico: Lixiviação agressiva do mineral, precipitação selectiva por variação de pH, filtração, lavagem, secagem, “enformagem”, calcinação e sinterização para a activação do catalisador.

Preparação do catalisador

A preparação do catalisador, a partir dos ossos de origem bovina, realizou-se nas seguintes etapas:

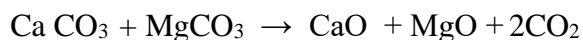
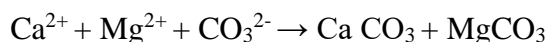
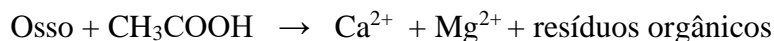
- Técnica de extração de cálcio de ossos de bovino;
- Avaliação do cálcio, magnésio e fosfatos dos ossos;
- Lixiviação do cálcio e de magnésio dos ossos;

- Precipitação do cálcio e magnésio;
- Secagem e tratamento térmico do catalisador;
- Caracterização físico-química e aplicação na transesterificação;
- Avaliação da eficiência reacional e económica.

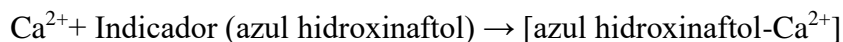
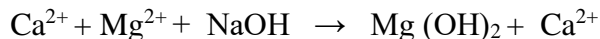
Técnica de extração do cálcio do osso da bovina

O ácido acético a 10%, procede seletivamente à dissolução do cálcio e magnésio por observação do vinagre no temperamento de alimento. A operação de extração pode repetir-se várias vezes para atingir a maior extração possível do cálcio. Certo que o magnésio será também dissolvido, mas pode ser precipitado, regulando o pH entre 12 a 13 com NaOH. Neste contexto, por enquanto, não se precisa de remover o magnésio do catalisador sintetizado porque a sua presença reforça a estabilidade e o carácter catalítico, já que faz parte dos catalisadores laminares.

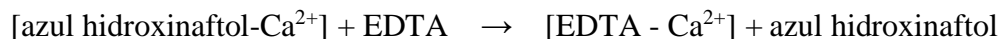
As reações de dissolução, de precipitação e de calcinação são respectivamente as seguintes:



Para separar o cálcio e o magnésio em solução, basta precipitá-lo em forma de hidróxido de magnésio:



(color púrpura)



(color azul).

Avaliação do cálcio extraído dos ossos de bovina

A amostra de osso foi analisada por absorção atómica dando a seguinte composição química:

58.23% de fosfatos de cálcio, 7.32% de carbonatos de cálcio e 1.32% fluoretos de cálcio além de

outros compostos orgânicos (laboratório ISPTEC, 2017). A determinação do cálcio (68%)

realizou-se depois de precipitar o Mg por adição do Hidróxido de Sódio (NaOH) anidro 50% p/v à pH de 12 a 13.

Tratamento da amostra de osso

Depois de calcinação a 900°C, foi triturada a amostra até 0.833 mm e analisada com a fotometria de chama apresentando os valores de 55.42% de CaO, 4.82% de MgO e 42.4% de fosfatos. Este pó foi lixiviado em ácido acético a 10% seguido de adição de ácido cítrico para inibir a interferência dos fosfatos e outros metais alcalinos.

Lixiviação de osso

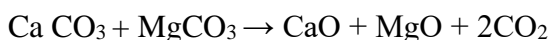
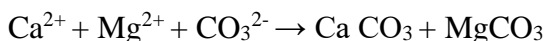
Mediram-se 30 ml de CH₃COOH a 96%, de 1.04 g/ml, ou seja, 29.952 g deste ácido. Adicionaram-se 270 ml de água para formar a solução CH₃COOH à 10%. Preparou-se, num vaso Erlenmeyer de 25 ml uma solução concentrada de HCl, 36.15% com 1.19 g/ml, ou seja, um Neq – g/l.. Adicionaram-se 20 g de cinza de osso obtida por calcinação. Depois de 30 minutos de agitação à temperatura ambiental, adicionam-se 100 ml de CH₃COOH. A reação de dissolução para a extração do cálcio de osso é a seguinte:

Osso + CH₃COOH → Ca²⁺ + Mg²⁺ + resíduos orgânicos. A figura 1 indica os reagentes de ossos, ácido acético e a solução de iões Ca²⁺ + Mg²⁺ com resíduos:



Figura 1. Ossos CH₃COOH Ca²⁺, Mg²⁺, Resíduos

A figura 1 mostra, à sua direita, um sedimento orgânico e uma sobrenadante de solução de cálcio e magnésio. As precipitações de carbonato de cálcio e de magnésio realizaram-se depois da adição de carbonato de sódio a esta solução, de acordo com as seguintes equações:



Precipitação do catalisador

Os materiais usados para precipitação do cálcio são:

- Tubo de ensaio, pipeta e funil;
- Lamparina, tripé e rede do amianto;
- Pinça de madeira;
- Proveta;
- Balança;
- Vaso de erlenmeyer.

A adição dos carbonatos ou sulfuretos, dentro da solução extraída, precipitará o cálcio e magnésio em forma de carbonato ou sulfato de cálcio. Estes por sua vez podem ser calcinados para obter o CaO, catalisador pretendido.

Tratamento térmico do catalisador

O tratamento térmico é uma operação de activação de matéria refratária (sinterização), em que é realizada a calcinação sob a temperatura de 550° C para, deste modo, conferir uma estabilidade e formar uma estrutura porosa adequada do catalisador. O arrefecimento realiza-se de maneira lenta e progressiva para que não haja o choque térmico que pode influenciar a estrutura cristalina do catalisador. Porém deve evitar-se a mudança da sua estrutura astênica, para manter o risco que pode dificultar a sua sinterização.

Caracterização físico-química do catalisador

Determinou-se primeiro a composição química do catalisador por volumetria e em seguida a sua natureza e estrutura por métodos baseados, essencialmente, na utilização de um feixe de raios X com RX-D ou Tomografia – 3D. A morfologia do catalisador foi determinada por microscópio electrónico DST.

Resultado e discussão

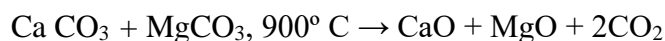
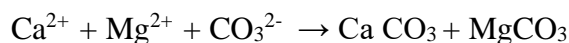
Técnica de preparação do catalisador

A síntese de novo catalisador a partir dos ossos de origem bovina realizou-se por precipitação de

CaCO₃ depois de ter extraído o ião Ca²⁺ por lixiviação com CH₃COOH a 10%. As amostras de ossos, análise por absorção atômica, estiveram na proporção de 58.23% de Ca₃(PO₄)₂, 7.32% de CaCO₃ e 1.32% de CaF₂ além de outros compostos orgânicos. Depois de calcinação a 900 °C, obteve-se uma cinza com cerca de 55.42% de CaO, 4.82% de MgO e 42.4% de fosfatos.

A lixiviação do osso de bovino, realizou durante 12 horas sobre uma agitação de 250 rpm a 60°C seguida de dissolução de fosfatos por ácido cítrico a 99.5%. Separaram-se os resíduos da solução de CH₃COOCa e CH₃COOMg e procedeu-se à precipitação de CaCO₃ por adição de iões CO₃²⁻.

Sendo o osso um reagente complexo, pela sua composição, houve de certeza interferência de outros produtos inibidores da reacção preferencial selectiva de lixiviação. Por isso, sugere-se repetir mais vezes a operação para otimizar a extração. Constata-se um precipitado de cor branca no fundo do vaso de erlenmeyer, que é o CaCO₃ misturado com MgCO₃ resultante das seguintes reacções:



A figura 2 mostra o lixiviado e o precipitado dos carbonatos respectivamente:

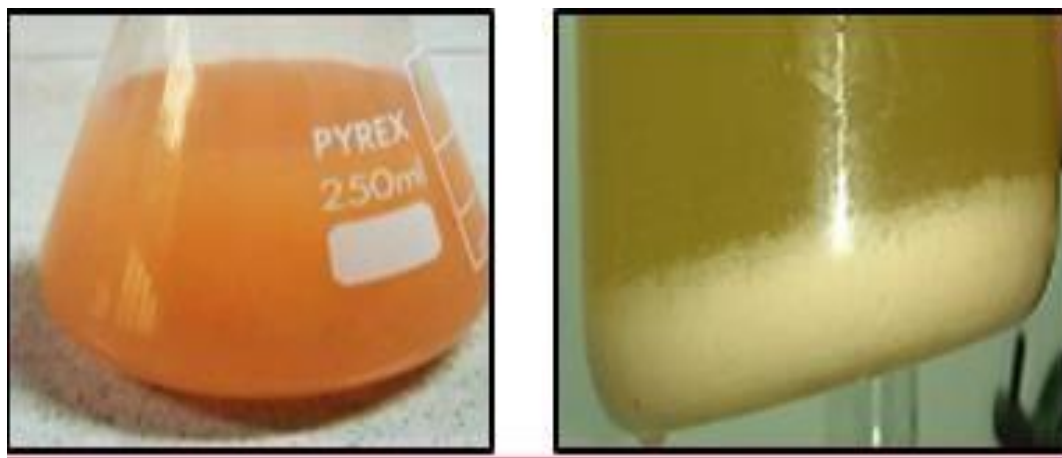


Figura 2. Lixiviado de Ca²⁺, Mg²⁺ e Precipitado de CaCO₃

Por sua vez, o bicarbonato cálcio recolhido foi calcinado a 900 °C para produzir o óxido de cálcio que é o catalisador a ser sintetizado a 550°C durante 5 horas seguido de arrefecimento gradual para a sua activação. A prensa em forma de pastilhas de 0.5 cm de diâmetro e 2 mm de altura foi feita com a carga de 196 MPa por 2 minutos:



*Figura 3: Catalisador em forma de pastilhas
Rendimento de extração de Cálcio dos ossos de bovino*

O rendimento de extração e a composição do cálcio no catalisador estão consignados na seguinte tabela 1:

Tabela 1: Rendimento de extração de cálcio do osso e sua composição

Amostra	Cinza de osso (g).	Cálcio: no osso (g).	Cálcio extraído (g).	Rendimento de extração (%).	Composição CaO (%)
1	100	68.45	37.60	54.95	91.60
2	100	68.45	37.90	55.32	91.40
3	100	68.45	37.90	55.31	91.90
4	100	68.45	37.70	55.14	91.70
5	100	68.45	37.80	55.22	91.50
Média		68.45	37.70	52.21	91.60

O rendimento de extração por lixiviação é de 52.21% e a composição de CaO é de 91.60%.

Recomenda-se melhorar o rendimento de extração com repetição da lixiviação.

A sinterização para activação do catalisador realizou-se a 550° C durante 5 horas e aumentou a concentração de catalisador, CaO a 97.50%.

Caracterização físico-química do catalisador

As figuras 4 e 5 apresentam os testes da estrutura, densidade e área específica do catalisador por RX-D, microscópio de varrido e tomografia -3D:

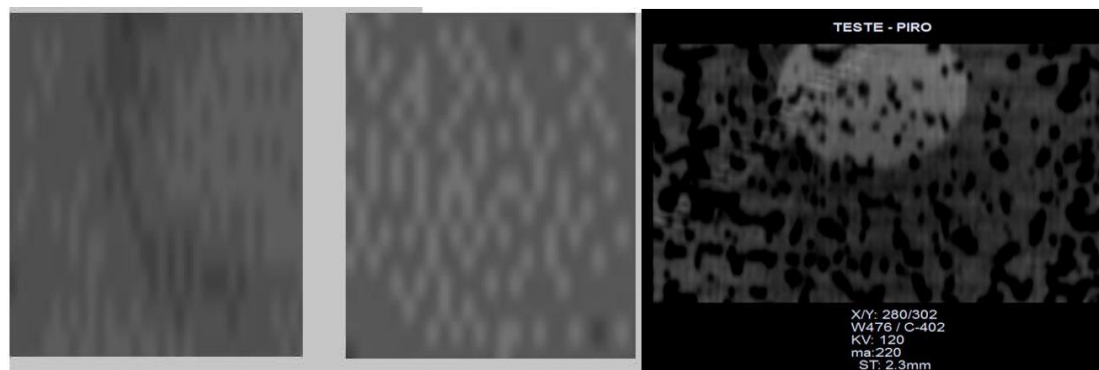


Figura 4: Morfologia e estrutura do catalisador preparado a partir de ossos de bovinos

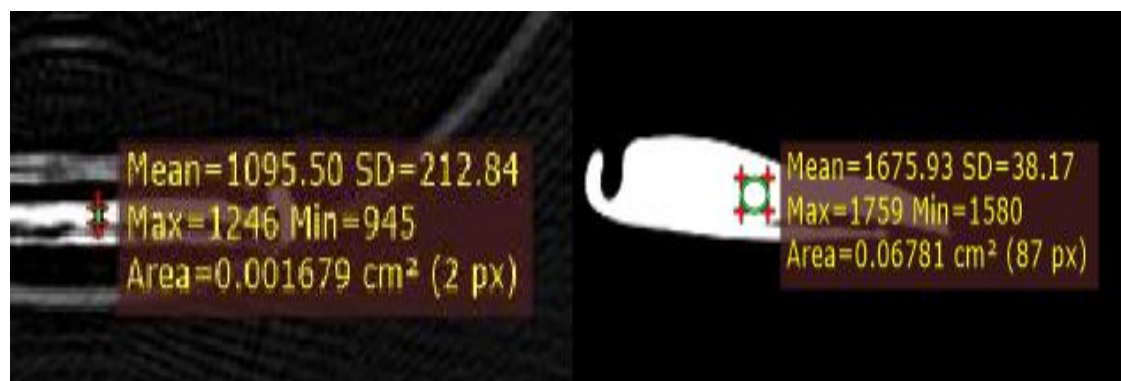


Figura 5: Densidade e área específica do catalisador por tomografia – 3D

A estrutura do novo catalisador, sua composição química e sua eficiência de conversão foi determinada por tomografia (densidade de 3.30 g/cm³, área específica activada: 0.0008 cm²), RX-D (Forma paralelepípedica, estrutura cristalino amorfo), volumetria (97.5% de óxido de cálcio). O catalisador apresenta uma resistência mecânica de 196 MPa.

Conclusões

Contudo, os resultados deste trabalho revelam-se promissores em termo de reaproveitamento de resíduos orgânicos animais, baixos custos de preparação e espera-se o melhor rendimento no processo catalítico de transesterificação do CaO acima referido. Este trabalho põe em evidência um novo processo de preparação de catalisador, melhor adaptado à aplicação artesanal e industrial de síntese de biodiesel por transesterificação.

Referências Bibliográficas

- Araújo, A. R. (2017). Substância encontrada na casca de ovo substituí com vantagens catalisadores usados na síntese do biodiesel, ICEx. Boletim UFMG. 1833 ed. p:1-4.
- Colsar, P. (1980). Procédé metalurgique d'extraction de cuivre et cobalte du minerai de heterogenite, Universidade de Montreal, Canada, 1980. In: Manual technique d'exploitation de minerai heterogenite, Eploração Artisanal de Mineral au Congo.
- Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F. R. (1987). Catálise heterogénea. Lisboa, Portugal. p: 12-14.
- Guczi, L.; Erdóhelyi, A. (2001). Catalysis for alternative energy generation, Hardcover: s.l. p. 4.
- Gustavo, P. P. (2014). Scientific bases for preparation catalysts heterogeneous. Prepa 11. Université Catholique de Louvain la Neuve, Belgique. p. 39.
- Knothe, G. (2009). Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. Energy environ Sci. v 2. p: 759-766.
- Lee, J. W. (2013). Advanced biofuels and bio products. DCD, Old Dominion University: New York. p: 536, 601-608.
- Orfão, J.J.M.; Lemos, F. (1987). Catálise heterogénea. IST: Lisboa. p: 77-79.
- Puna, J. F.; Gomes, J. F; Bordada, J.C.; Joana, M.; Correio, N. (2009). Studies on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides I biodiesel, Salamaco, Spain, p. 2-4.
- Vierra, A. (2018). Scientific bases for preparation catalysts heterogeneous. Prepa 12, Université Catholique de Luvain la Neuve, Belgique. p. 82.

Síntese Curricular dos Autores

Ph.D. Pedro Guilherme João: é Professor Associado da Faculdade de Engenharia da Universidade Agostinho Neto, Angola. Licenciado pelo ISP Enrique José Varona de Havana, Cuba. Diploma. Diploma de Estudos Avançados e Doutoramento em Ciências Químicas pela Escola Superior de Ingenieros de Minas da Universidade Politécnica de Madrid, Espanha. Investigador do Laboratório de Catálise, Química Fina e Energias Renováveis (LACAFINER) da Faculdade de Engenharia da Universidade Agostinho Neto (FE-UAN), Angola.

Ph.D. Albano Manuel Kanga: é Professor Catedrático de químico-física da Faculdade de Engenharia da Universidade Agostinho Neto, Angola. Coordenador do Laboratório de Catálise, Química Fina e Energias Renováveis (LACAFINER) da Faculdade de Engenharia da Universidade Agostinho Neto (FE-UAN), Angola. Promotor e coordenador do curso de mestrado em catálise, química fina e energias renováveis (LACAFINER) da Faculdade de Engenharia da Universidade Agostinho Neto (FE-UAN), Angola. Coordenador de doutoramento em engenharia química da mesma faculdade. Ph.D pela Universidade de Lyon, França.

MSc. Isaú Alfredo Bernardo Quissindo “Josué”: é Engenheiro Florestal pela Faculdade de Ciências Agrárias (FCA) da Universidade José Eduardo dos Santos (UJES) - Huambo e Mestre em Sistema de Informação Geográfica, Detecção Remota e Modelos Espaciais aplicados para a

Gestão Florestal pela Universidade de Córdoba (Espanha). Docente Assistente Universitário na FCA-UJES.

MSc. Kabongo Mutobola Celestino: é Professor Auxiliar da Escola Superior Politécnica de Moxico, Angola. Investigador do Laboratório de Química Fina Catálise e Energias Renováveis (LACAFINER) da Faculdade de Engenharia da Universidade Agostino Neto (FE-UAN), Angola. Licenciado em Engenharia Química Industrial pela Universidade de Lubumbashi (UNILU) República Democrática do Congo (RDC); Mestre em Engenharia do Ambiente, Tratamento das Águas e Águas Residuais pela FE-UAN, Angola. Doutorando em Engenharia Química, Catálise, Química Fina e Energias Renováveis pela FE-UAN, Angola.