

APLICAÇÃO DA ARGILA VERDE LODO ACIDIFICADA E VERDE LODO ACIDIFICADA E IMPREGNADA COM MoO_3 VISANDO A OBTENÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

R. P. de Araújo¹, R. G. de Barros¹, A. S. Souza¹, E. G. Lima², A. A. Cutrim¹

¹Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Campina Grande

²Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande

Rua Antônio F. da Costa Miranda, 269, Juá, CEP 58200-000, Guarabira, PB, Brasil.
eng.renanpires@gmail.com

R E S U M O

A busca por recursos energéticos renováveis tem sido objeto de pesquisa por diversos pesquisadores, sendo um desses recursos o biodiesel, combustível que pode ser produzido através da transesterificação de um óleo vegetal com um álcool. Visando estudar a eficiência da argila verde lodo tratada com ácido (BVA) e impregnada com MoO_3 (BVAI), como catalisador na produção de biodiesel via transesterificação, foram realizadas caracterizações das argilas, através das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), e dos produtos obtidos, através da análise da viscosidade cinemática e do teor de éster. Para o teste catalítico, foram utilizados óleo de soja e álcool etílico na proporção óleo/álcool de 1:12, colocados em estufa utilizando um reator batelada a temperatura de 200°C durante 4 horas. Verificou-se que a argila BVA apresentou baixa taxa de conversão (10,42%), porém a BVAI apresentou os melhores resultados de conversão (56,43%).

PALAVRAS-CHAVE: *argila, biodiesel, transesterificação.*

INTRODUÇÃO

Os derivados do petróleo (gasolina e diesel), assim como o carvão e o gás natural, têm sido utilizados durante anos como fontes de energia. Durante a queima dessas fontes energéticas ocorre a liberação de grandes quantidades de gás

carbônico para a atmosfera, um dos gases responsáveis pelo aumento do efeito estufa e, em consequência, ocorre o aumento da temperatura média da Terra. Devido a estas emissões de CO₂ na atmosfera, juntamente com os fatos de as reservas de petróleo, gás natural e carvão serem limitadas e a assinatura do protocolo de Kyoto por diversos países, surgiu a necessidade de adoção de práticas sustentáveis por parte das indústrias, fazendo-se necessário a busca por novas fontes energéticas, que sejam renováveis e com eficiência energética equiparável ou superior à das fontes petrolíferas^(1,5,8).

Dentre as várias fontes renováveis existentes, há décadas é estudado o emprego de óleos vegetais com o intuito de substituir principalmente o óleo diesel como fonte energética em motores à compressão (motores Diesel), porém percebeu-se que o uso direto dos óleos vegetais nesses motores, mesmo apresentando elevados teores energéticos, reduz a potência desses motores e ocasiona o entupimento dos bicos injetores mais facilmente^(8,19). A fim de contornar estes problemas, técnicas foram desenvolvidas para melhorar as propriedades dos óleos vegetais, sendo a reação de transesterificação uma das mais empregadas.

Esta técnica, que consiste na reação de uma fonte lipídica, óleo vegetal ou gordura animal, com um álcool de cadeia curta, produz uma substância, formada por ésteres, cujas propriedades físico-químicas são semelhantes às do óleo diesel proveniente do petróleo, que pode ser usado em motores Diesel sem problemas técnicos e operacionais, além do glicerol⁽¹²⁾. A substância produzida na reação denomina-se de biodiesel.

Para a obtenção do biodiesel necessita-se de uma fonte lipídica. Esta fonte lipídica pode ser advinda tanto de vegetais quanto de animais, dependendo de fatores econômicos, tais como preço e disponibilidade no mercado. Dentre os óleos vegetais já estudados para a produção de biodiesel destacam-se os provenientes de soja, algodão, mamona, palma e tungue, enquanto que dentre as gorduras animais o sebo bovino e a gordura de peixe são os destaques^(4,17).

Para que a reação ocorra em menos tempo, emprega-se catalisadores, que podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são assim chamados pois formam com os reagentes uma mistura homogênea, fato este que acarreta um aumento na eficiência do catalisador, que geralmente são básicos, como por exemplo o hidróxido de sódio ou de potássio. O emprego de catalisadores homogêneos básicos deve-se ao fato de que estes

apresentam baixos custos e sem proporcionar a corrosão dos equipamentos utilizados durante o processo, porém apresentam como desvantagens o alto preço final do biocombustível relacionado à grande quantidade de glicerina formada e ao elevado tempo demandado para sua purificação^(9,10,17,20).

Mediante a estas dificuldades, faz-se necessário o uso de catalisadores heterogêneos no processo de transesterificação devido ao fato de estes serem facilmente separados do biodiesel, possibilitando seu reuso e, conseqüentemente, ocasionando a redução de custos do processo. Dentre os catalisadores mais empregados estão as zeólitas, as enzimas, as resinas de troca catiônica^(11,17,20) e os óxidos de metais de transição⁽⁹⁾. Alguns trabalhos avaliaram, com resultados promissores, o uso de argilas como catalisadores e como suporte para catalisadores na transesterificação. Lima (2013) obteve cerca de 50% de conversão do óleo de soja em biodiesel empregando a argila vermiculita impregnada com MoO_3 como catalisador na reação de transesterificação e Marinho (2012) obteve conversão similar utilizando uma argila bentonítica^(7,10).

As argilas são materiais terrosos e naturais, com a característica de apresentarem plasticidade quando umedecidas e, após aquecidas a temperaturas adequadas, certa rigidez. Estes materiais são empregados na indústria petrolífera, farmacêutica, construção civil entre outras^(2,18). Compostas por argilominerais, formados por silicatos de alumínio hidratados e outros elementos químicos e que conferem características específicas às argilas. De acordo com o argilomineral predominante na estrutura da argila, esta pode ser classificada em tipos, sendo os principais: bentonita (montmorilonita), vermiculita e atapulgita^(3,13,15).

A argila bentonítica é formada principalmente por minerais do grupo das esmectitas, formados por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3) e outros compostos como feldspato, carbonatos e quantidades variáveis de água. Suas estruturas são formadas por lamelas compostas por tetraedros e octaedros na proporção de 2:1^(14,15), e entre as lamelas a presença de cátions trocáveis, como Na^+ , K^+ e Mg^{2+} , conferem características específicas à cada diferente argila bentonítica.

Na forma natural, as argilas em geral não apresentam propriedades catalíticas ativas, requerendo para o aprimoramento destas propriedades a realização de tratamentos químicos. Dentre os tratamentos mais utilizados encontram-se a ativação ácida e a impregnação do material com óxidos metálicos⁽¹⁶⁾.

Quando se deseja alterar as características texturais e químicas das argilas, como por exemplo o aumento em sua área superficial e a criação de mesoporos, utiliza-se o tratamento ácido do material, que destrói parcialmente a estrutura da argila devido à substituição dos íons trocáveis presentes nos espaços interlamelares da argila por íons hidroxônio (H_3O^+), aumentando assim a acidez do catalisador⁽⁶⁾.

A impregnação da argila com óxidos metálicos apresenta como finalidade aumentar as propriedades catalíticas da argila, que funciona neste caso como suporte para a fase ativa, na maioria das vezes óxidos de titânio ou de molibdênio⁽¹⁷⁾.

Esse trabalho teve como objetivo é verificar a aplicação de uma argila bentonítica acidificada, funcionando como catalisador e como suporte para o óxido de molibdênio, para a obtenção de biodiesel através da reação de transesterificação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A argila acidificada, denominada BentoGel –VA (BVA), utilizada neste trabalho foi proveniente do Estado da Paraíba e fornecida pela empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S. A., sendo que, por ser patenteada, a metodologia do tratamento não foi disponibilizado pela empresa para divulgação.

A impregnação com óxido de molibdênio da BVA foi realizado no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustível (LabCAB), Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A Figura 1 ilustra as argilas empregadas: acidificada (BVA) e acidificada impregnada (BVAI).



Figura 1 – Argila acidificada (BVA) e acidificada impregnada (BVAI), respectivamente.

Os reagentes utilizados nessa pesquisa foram: óleo de soja (SOYA) e álcool etílico absoluto (C_2H_5OH – FMAIA), para a obtenção do biodiesel, e hepta molibdato de amônio $((NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ - ISO FAR), para o processo de impregnação.

Metodologia dos processos

O processo de impregnação da argila ácida foi realizado através de dispersão física, seguindo as etapas demonstradas pela Figura 2.



Figura 2 – Processo de impregnação da argila⁽⁸⁾.

A síntese do biodiesel via transesterificação foi realizada através de um reator batelada (autoclave) com pressão autógena, composto por um reator de politetrafluoretileno encamisado por uma peça de inox, sem agitação mecânica. O óleo de soja, o álcool etílico e a argila foram postos no interior do reator batelada, sendo levado para ser aquecido em uma estufa a 200°C durante 4 horas, para que a reação de transesterificação ocorra. Terminado o tempo, o reator foi retirado da estufa e resfriado em banho com água. Em seguida, o biodiesel presente no interior do reator foi lavado com água destilada a 40°C, para a retirada de álcool que não reagiu e glicerol, seguindo então para a estufa a 100°C durante 1 hora, para que a água residual da lavagem além de mais álcool existente sejam retirados por evaporação. O biodiesel é então armazenado em frascos de âmbar e amostras são enviadas para caracterização.

Metodologia das caracterizações

As argilas BVA e BVAI foram caracterizadas a partir das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), ao passo que os biodieseis obtidos foram caracterizados a partir da análise da viscosidade cinemática e do teor de éster.

A técnica de Difração de Raios X foi realizada através do difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ e varredura 2θ de 2 a 80° , empregando o método do pó.

O equipamento empregado para a técnica de Energia Dispersiva de Raios X foi um Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

A caracterização do biodiesel através da análise de sua viscosidade cinemática foi realizada com um viscosímetro capilar do tipo CANNON FENSKE modelo 520 20/200 n° 300. A temperatura de banho empregada foi de 40°C , sendo a amostra previamente aquecida também a 40°C . Em seguida, cerca de 15 mL da amostra foi colocada no tubo capilar, que estava em banho, verificou-se o tempo de escoamento da amostra, média de três resultados, e então se calculou sua viscosidade cinemática através da equação (A)

$$V = K \times t \quad (A)$$

onde V é a viscosidade cinemática, t é o tempo de escoamento e $K = 0,2402\text{mm}^2/\text{s}$ é o fator do tubo capilar.

O teor de éster do biodiesel foi verificado utilizado um cromatógrafo VARIAN CP-CG, equipado com um sistema de injeção capilar para volume de amostra de 1 μL e coluna apolar VF-1ms (Factor Four).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 apresenta as curvas de difração de raios X da argila verde lodo natural, da BVA e BVAI.

Tendo como base o valor 15,88 Å referente à distância basal d_{001} para a argila verde-lodo natural, representado pelo primeiro pico antes de $2\theta = 10^\circ$, verifica-se que a BVA apresentou resultado esperado: devido ao fato de o tratamento ácido destruir parcialmente a estrutura da bentonita, há diminuição no espaçamento basal (de 15,88 Å para 15,17 Å), comprovando os resultados de outros autores⁽¹³⁾.

Na BVAI, a presença do óxido de molibdênio pode ser verificada pela presença de seus picos característicos, evidenciando a eficiência do processo de impregnação da bentonita.

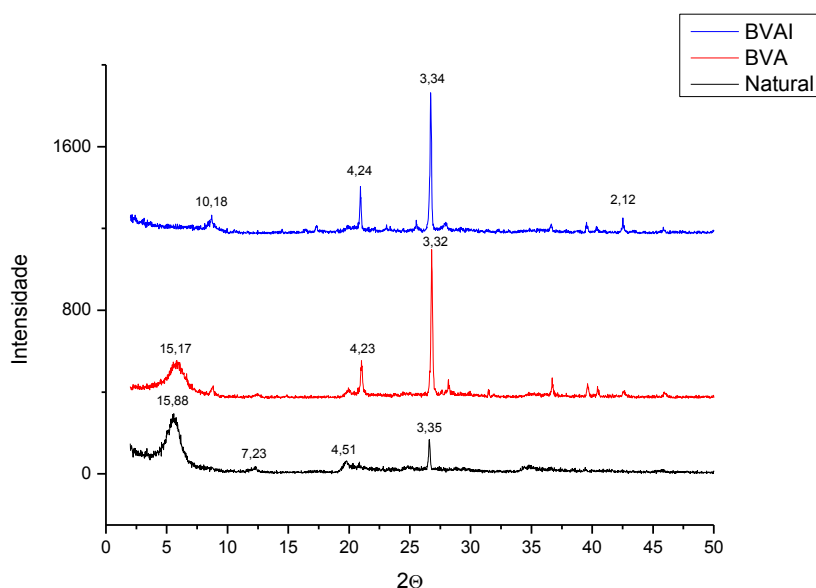


Figura 3 – Curvas de difração de raios X das argilas natural, ácida (BVA) e ácida impregnada (BVAI).

Por apresentar picos na faixa de 3,2 Å, pode-se afirmar que a argila estudada apresenta quartzo na composição. A presença de argilominerais esmectíticos é identificada no difratograma referente à argila natural, sendo representada por picos nas regiões de 4,5 Å e 4,1 Å, (os argilominerais esmectíticos)^(13,14).

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise qualitativa da composição química para as argilas estudadas, tendo como base os resultados da argila natural.

Tabela 1 – Análise qualitativa da composição química das argilas.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MoO ₃ (%)	Outros (%)
BVN	53,130	23,149	14,168	-	7,819
BVA	65,308	13,886	8,280	-	12,526
BVAI	62,253	13,420	8,746	10,561	5,020

A partir dos dados da Tabela 1, pode-se verificar que o processo de impregnação com o óxido de molibdênio da argila ácida foi efetivo, visto a presença deste óxido na composição da argila BVAI. Pode-se verificar também que a

impregnação não alterou significativamente as porcentagens dos compostos básicos da BVA (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3).

Verifica-se ainda que a acidificação da argila natural acarretou a lixiviação dos óxidos de alumínio e de ferro e o aumento da porcentagem de SiO_2 . A lixiviação dos óxidos é decorrente da destruição parcial da estrutura da argila, ocasionada pelo processo de acidificação, e o aumento da porcentagem de SiO_2 é decorrente da compensação das porcentagens dos óxidos lixiviados.

Os resultados das viscosidades cinemáticas das amostras encontram-se na Tabela 2, juntamente com o percentual de redução da viscosidade com relação à do óleo de soja (34,28 mm^2/s).

Tabela 2 – Viscosidade cinemática dos produtos produzidos com óleo de soja.

Catalisador + Óleo de soja	Viscosidade cinemática (mm^2/s)	Redução de viscosidade (%)
Branco	29,87	12,86
BVA	28,30	17,44
BVAI	13,66	60,15

Os resultados evidenciam a redução da viscosidade cinemática das amostras obtidas em relação à do óleo de soja e indicam a conversão de parte do óleo de soja em biodiesel. A taxa de redução da viscosidade para o biodiesel obtido empregando como catalisador a argila BVAI foi a melhor (60,15%), devido à soma dos efeitos do tratamento ácido na argila com o da impregnação com o MoO_3 , o que potencializou os efeitos catalíticos da argila.

Os resultados da cromatografia gasosa dos biodieseis obtidos, indicando a conversão de óleo de soja em biodiesel, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Conversão de óleo de soja em biodiesel

Catalisador + Óleo de soja	Conversão (%)
Branco	5,85
BVA	10,42
BVAI	56,43

Verifica-se que o emprego de catalisadores aumentou a taxa de conversão do óleo de soja em biodiesel (sem catalisador - 5,85% / com catalisador – 10,42% e 56,43%). Percebe-se também que a impregnação da argila ácida com o óxido de molibdênio potencializou a taxa de conversão de óleo de soja em biodiesel (de 10,42% para 56,43%) na reação de transesterificação. Logo, o emprego de tratamentos químicos, principalmente impregnação com óxidos metálicos, para a produção de catalisadores a serem utilizados na produção de biodiesel mostra-se eficaz, visto o alto valor de conversão do óleo de soja em ésteres. Observa-se também a correlação entre a taxa de conversão do óleo de soja em biodiesel e a redução na viscosidade cinemática, visto que, comparando os resultados apresentados nas Tabelas 2 e 3, quanto maior a conversão do óleo de soja em biodiesel, maior a redução da viscosidade cinemática.

CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, pode-se verificar que a argila bentonítica pode ser empregada como suporte e catalisador na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, sendo que, dependendo do tipo de tratamento químico aplicado à argila, a taxa de conversão do processo variará. Observou-se que a combinação dos tratamentos ácidos e de impregnação com MoO_3 resultou no melhor resultado de conversão.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e ao Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB), pela oportunidade da realização do projeto de pesquisa. À empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S. A., pela disponibilidade da argila empregada. Ao Laboratório de Caracterização de Materiais, ao Laboratório de Engenharia Eletroquímica, ao Laboratório de Química e Biomassa e ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, pelas caracterizações efetuadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

⁽¹⁾CAMACHO, L.; CARVALHO, L. G.; BRITTO, P. P.; SANTOS, R. T. P.; ARANDA, D. A. G. Efeito da natureza e concentração de ácidos homogêneos na esterificação de ácidos graxos. Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3, Salvador – BA, 2005.

- ⁽²⁾CAVALCANTI, J. V. F. L.; da MOTTA, M.; ABREU, C. A. M.; BARAÚNA, O. S.; PORTELA, L. A. P. Utilização de argilas esmectíticas do nordeste do Brasil para preparação de um adsorvente organofílico. *Cerâmica*, Vol. 56, p. 168-178, 2010.
- ⁽³⁾COSTA, A. C. S. Caracterização de atapulgita visando aplicação para reforço de materiais poliméricos. Dissertação (Mestrado) UFRN, Natal – RN, 2011.
- ⁽⁴⁾FERNANDES, R. K. M.; PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M.; PEREIRA, C. A. Biodiesel a partir de óleo residual de fritura: alternativa energética e desenvolvimento sócio-ambiental. *Anais do XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, XXVIII, Rio de Janeiro, 2008.
- ⁽⁵⁾FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005.
- ⁽⁶⁾GUERRA, S. R. Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas. Tese (Doutorado), UFRJ, Rio de Janeiro – RJ, 2006.
- ⁽⁷⁾LIMA, E. G. Síntese e caracterização do biodiesel derivado dos óleos de soja e algodão utilizando como catalisador a argila vermiculita. Dissertação (Mestrado), UFCG, Campina Grande – PB, 2013.
- ⁽⁸⁾LIMA, J. R. O.; SILVA, R. B.; SILVA, C. C. M.; SANTOS, L. S. S.; SANTOS JÚNIOR, J. R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. *Química Nova*, Vol. 30, No. 3, p. 600-603, 2007.
- ⁽⁹⁾LISBOA, F. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado) UFPR, Curitiba – PR, 2010.
- ⁽¹⁰⁾MARINHO, J. C. Biodiesel obtido a partir do óleo de soja e de algodão utilizando argilas naturais, pilarizadas e impregnadas com óxido de molibdênio. Dissertação (Mestrado), UFCG, Campina Grande – PB, 2012.
- ⁽¹¹⁾MELO JÚNIOR, C. A. R. Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas. Dissertação (Mestrado) UNIT, Aracaju – SE, 2008.
- ⁽¹²⁾MONTEIRO, R. S.; SANTOS, R. T. P.; MONTEIRO JÚNIOR, N.; ARANDA, D. A. G. Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióbico. *Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, 3, Salvador – BA, 2005.
- ⁽¹³⁾OLIVEIRA, M. M. Obtenção de isothermas de troca iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em vermiculita e suas caracterizações. Dissertação (Mestrado) UFPB, João Pessoa – PB, 2008.

- ⁽¹⁴⁾PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAS, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. Cerâmica, Vol. 54, p. 213-226, 2008.
- ⁽¹⁵⁾PEREIRA, K. R. O. Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas. Tese (Doutorado) USP, São Paulo – SP, 2008.
- ⁽¹⁶⁾SILVA, A. A. Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista Estado da Paraíba. Tese (Doutorado) USP, São Paulo – SP, 2011.
- ⁽¹⁷⁾SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese (Doutorado) UFCG, Campina Grande – PB, 2011.
- ⁽¹⁸⁾TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. Química Nova, Vol. 32, No. 3, p. 809-817, 2009.
- ⁽¹⁹⁾TORRES, E. A.; SANTOS, D. C.; SOUZA, D. V. D.; PEIXOTO, L. B.; FRANÇA, T. Ensaio de motores estacionários do ciclo diesel utilizando óleo diesel e biodiesel (B100). Anais do 6º Encontro de Energia no Meio Rural, 6, Campinas, 2006.
- ⁽²⁰⁾VIEIRA, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. Dissertação (Mestrado) UFLA, Lavras – MG, 2011.

APPLICATION OF THE ACID GREEN MUD CLAY AND THE ACID GREEN MUD CLAY IMPREGNATED WITH MoO₃ IN ORDER TO OBTAIN BIODIESEL THROUGH TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL

ABSTRACT

The search for renewable energetic resources has been a research object for many researchers, one of these resources is the biodiesel, fuel that may be obtained through the transesterification of a vegetal oil with an alcohol. In order to study the efficiency of the acid green mud clay (BVA) and the acid green mud clay impregnated with MoO₃ (BVAI), as the catalyst in the biodiesel production through transesterification, the characterization of the clays were performed through the X-Ray Diffraction (XRD) and X-Ray Dispersive Energy (XDE) techniques, and the obtained products' characterization were performed through the kinematic viscosity and the ester content analysis. To the catalytic test were used soybean oil and ethylic alcohol in oil/alcohol proportion of 1:12, they were put in a stove using batch reactor

at 200°C during 4 hours. It was verified that the BVA clay presented low conversion rate (10,42%), however the BVAI presented the best conversion rate results (56,43%).

KEY-WORDS: clay, biodiesel, transesterification.