

UTILIZAÇÃO DE ARGILAS PILARIZADAS COMO CATALISADORES NA SÍNTESE DE BIODIESEL

J. C. Marinho¹, P. H. D. Felix¹, F. Q. Alves¹, M. W. N. C. Carvalho¹, A. A.
Cutrim¹

¹ Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campus Universitário
Bodocongó, Campina Grande –PB. janaina.esa@gmail.com

RESUMO

As argilas são materiais que apresentam propriedades a serem utilizados em diversas aplicações industriais, por exemplo como catalisadores em reações químicas através da modificação química. Nesta perspectiva, surgem propostas para sintetizar biodiesel utilizando argilas tratadas quimicamente através do processo de pilarização como catalisador, aumentando o espaçamento interlamelar da argila facilitando conseqüentemente a reação. Nesse trabalho tivemos como objetivo analisar os resultados obtidos das caracterizações da argila bentonítica pilarizada para produção de biodiesel, através de um comparativo entre a argila tratada e a natural. O material argiloso foi caracterizado através da análise de DRX, EDX. Foram realizadas as análises de viscosidade e cromatografia gasosa dos biodieseis obtidos como parâmetro de comparação com as normas estabelecidas pela ANP.

Palavras-chave: Argilas bentoníticas, Catalisador, Biodiesel.

INTRODUÇÃO

As argilas despertam grande interesse para a indústria, pois apresentam na sua estrutura características favoráveis na sua aplicação. No entanto as modificações químicas dessas estruturas são também possíveis, podendo ser aplicadas como catalisadores (1).

Com a crise mundial de petróleo iniciada em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que apresentassem poros maiores do que os das zeólitas. No entanto, devido a esta crise renovou-se o interesse em argilas e especialmente em argilas pilarizadas como catalisadores devido às zeólitas possuírem poros de pequena dimensão e não apresentarem longo tempo de vida útil, não permitindo o seu uso para quebra de petróleo pesado (2).

A pilarização é um processo que consiste na troca iônica entre íons (Na^+ e Ca^{2+}) presentes nos espaços interlamelares de um argilomineral pelo polioxocátions. Através da calcinação, em temperaturas variadas (geralmente acima de 250 °C), assim é produzida a desidroxilação do íon intercalante resultando óxidos com estrutura rígida que recebem o nome de pilar. Esses pilares funcionam como sustentadores da estrutura da argila quando esta é submetida a altas temperaturas (3).

Neste trabalho foram utilizados argila na forma natural sódica e pilarizada como catalisadores visando a obtenção de biodiesel.

MATERIAIS E MÉTODOS

Seleção das Argilas

A argila bentonítica importada sódica, denominada de Bentogel – J, utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa BENTONISA - BENTONITA DO NORDESTE S. A. A argila Bentogel – J foi submetida ao processo de pilarização.

Pilarização

O método de pilarização utilizado iniciou-se com a dissolução da solução NaOH na solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambas a 0,2 mol/L. A solução pilarizante foi obtida após a adição lenta de solução de hidróxido de sódio em solução de cloreto de alumínio a uma razão de $\text{OH}/\text{Al}=2$ sob agitação constante utilizando agitador magnético. Após esta etapa, a solução permaneceu em repouso por 24 horas. O processo de pilarização prosseguiu com a dispersão da argila em água (6 g de argila para 600 mL de água deionizada) deixando em repouso por

24 horas. Em seguida, a solução pilarizante foi adicionada a suspensão aquosa da argila. A mistura permaneceu sob agitação por 2 horas, passado este tempo, a mistura reacional foi posta por mais 24 horas em repouso. Após o término do tempo de repouso as amostras foram filtradas em um sistema a vácuo e dessecados em estufa a 65 °C (\pm 5°C) por 24 horas e logo após, foram conduzidas para etapa de calcinação a 450 °C por 2,5 horas.

Síntese do biodiesel

Os catalisadores preparados foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um sistema composto por um reator batelada de politetrafluoretileno encamisados por uma peça de aço inox com agitação de 600 RPM. As condições reacionais estudadas foram às mesmas utilizadas por Silva (4), utilizando temperatura igual a 200 °C com 4 horas de reação, utilizando uma razão molar óleo/álcool de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X

Os resultados de difração de raios X para as argilas Bentogel – J natural e pilarizada podem ser observados através das Figuras 1 e 2, respectivamente.

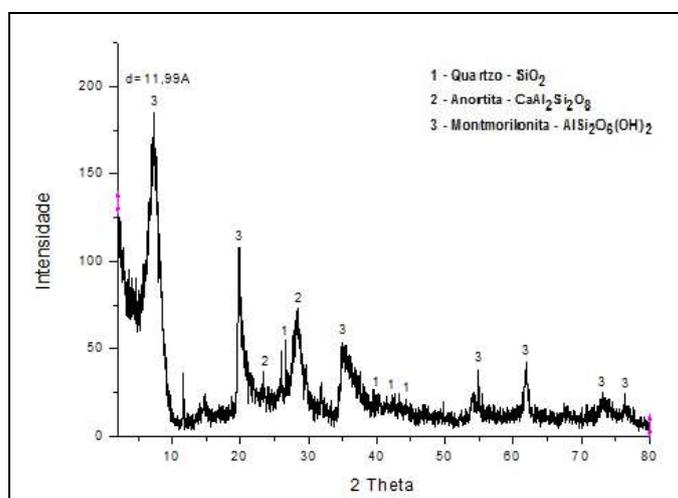


Figura 1: Curvas de Difração de raios X das argilas Bentogel - J natural.

Analisando as curvas de difração de raios X da argila Bentogel - J natural (Figura 1) foi possível verificar a presença de três fases na estrutura, a fase quartzo (SiO_2), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e montmorilonita ($\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$). Observa-se também que a fase predominante é a da montmorilonita (do grupo esmectita), caracterizando ser uma argila bentonítica.

De acordo com a Figura 2, observa-se as curvas de difração de raios X da argila Bentogel – J pilarizada visualizando um aumento no espaçamento basal quando comparada com a argila Bentogel – J natural (Figura 1).

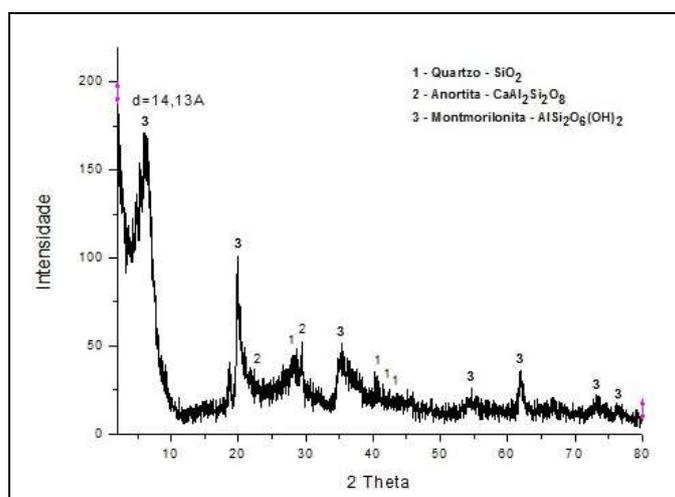


Figura 2: Curvas de Difração de raios X das argilas Bentogel - J pilarizada.

Percebe-se que houve um aumento partindo de 11,99 Å para 14,13 Å, devido à inserção do elemento alumínio entre as lamelas da argila na forma natural, havendo provavelmente após calcinação a formação dos pilares entre as camadas da argila. A calcinação (tratamento térmico) foi utilizado na argila quimicamente tratada para fixação dos pilares e desidratação do íons Keggins dos pilares $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{+7}$ formando óxidos (Al_2O_3).

Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os resultados da composição química podem ser observados na Tabela 1, visualizando a composição química referente à argila Bentogel – J na forma: natural (BN) e pilarizada (BP).

Tabela 1: Composição química referente à argila natural e pilarizada.

Elemento	BN (%)	BP (%)
SiO ₂	63,60	52,44
Al ₂ O ₃	21,52	38,82
MgO	5,65	3,82
SO ₃	4,41	1,50
Fe ₂ O ₃	2,17	1,52
CaO	2,04	1,36
K ₂ O	0,19	0,23
Outros	0,42	0,31

De acordo com a Tabela 1 observa-se que em todas as amostras os teores de óxido de silício, alumínio e magnésio são mais elevados do que os demais, indicando serem provenientes do argilomineral montmorilonítico presente nas amostras da argila bentonítica.

Nas amostras das argilas Bentogel - J pilarizada houve um aumento do teor de alumínio (80,39 %), quando comparada com a sua forma natural (21,52 %), devido à pilarização ter sido efetuada utilizando o cloreto de alumínio proporcionando por tanto a elevação desse teor.

Caracterização do óleo e dos biodieseis

Através da Tabela 2, pode ser observada a redução da viscosidade cinemática e as porcentagens das conversões dos biodieseis obtidos utilizando como catalisador a argila Bentogel – J nas formas: natural (BN) e pilarizada (BP).

Tabela 2: Viscosidade cinemática e teor de ésteres.

Amostra	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	Redução da viscosidade (%)	Conversão do óleo em éster (%)
Óleo de soja	34,28	-	-
BN	29,27	14,62	11,02
BP	24,29	29,14	24,38

O catalisador utilizado é um fator que influencia significativamente na reação de transesterificação. Para este estudo, através da Tabela 2, percebeu-se que:

- O produto obtido, utilizando a argila na forma natural (BN) como catalisador, apresentou uma pequena redução da sua viscosidade e conseqüentemente menor conversão em éster quando comparada a argila que sofreu tratamentos químicos (BP).

- O processo de pilarização na argila influenciou na redução de viscosidade, assim como na conversão em éster, pois este processo gera uma acidez no material facilitando a reação.

CONCLUSÕES

A argila pilarizada foi obtida com êxito comprovada pelo aumento do espaçamento basal da argila na forma natural, onde este processo se baseia na inserção do polihidroxidação de alumínio entre as lamelas da argila.

O tratamento químico na argila bentonítica Bentogel – J através do processo de pilarização foi comprovado pelas análises de DRX e EDX podendo ser aplicada como catalisadores na obtenção de biodiesel.

O processo de pilarização sobre a argila bentonítica contribuiu para o aumento da redução de viscosidade e da conversão do óleo em éster.

AGRADECIMENTOS

CAPES, LabCAB (UFCG), LCM (UFCG), LabSMaC (UFCG), LQB (UFCG).

REFERÊNCIAS

(1) GUERRA, D. L.; SANTOS, M. R. M. C.; AIROLDI, C. Mercury adsorption on natural and organofunctionalized smectites - thermodynamics of cation removal. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 20, n. 4, p. 594-603, 2009.

(2) MELLO, I. S.; CARVALHO, M. A.; FERREIRA, J. N.; COGO, J. M.; SILVA, R. A. R.; GUERRA, D. L. Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção - Uma pesquisa

inovadora em universidades. Revista de Ciências Agro-Ambientais, Alta Floresta, v.9, n.1, p.141-152. 2011.

(3) GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLD, C. Influência da razão Al/Argila no processo de pilarização da esmectita. Cerâmica, v.52, n.323, p.200-206, 2006.

(4) SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2011.

USING OF PILLARED CLAYS AS CATALYSTS IN THE SYNTHESIS OF BIODIESEL

ABSTRACT

The clays are materials that have properties for use in many industrial applications, e.g. as catalysts in chemical reactions through chemical modification. In this perspective, there are proposals to synthesize biodiesel using chemically treated clays through the pillaring process as a catalyst, increasing the interlayer spacing of the clay thereby facilitating the reaction. In this study we aimed to analyze the obtained results of the pillared bentonite clay characterizations for the production of biodiesel, through a comparison between the treated clay and natural. The clay material was characterized by XRD and EDS analysis. Viscosity analyzes were performed and gas chromatography of the biodiesels obtained as a benchmark with the standards established by the ANP.

Keywords: Bentonite clays, Catalyst, Biodiesel.