

MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA VERMICULITA PARA USO COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DE ÓLEOS VEGETAIS

J. R. Scheibler^{1*}; K. R. M. Ferreira^{1,2}; M. G. F. Rodrigues¹; M. A. Silva²

¹Universidade Federal de Campina Grande; ²Universidade Estadual da Paraíba;
*janainarafaella@hotmail.com

RESUMO

A utilização de peneiras moleculares (ZSM-5, MCM-41, SAPO-5, SBA-15) como sólidos em reações de craqueamento termocatalítico de óleos vegetais para a obtenção de bioprodutos com características similares aos derivados do petróleo, é bastante estudada. Estes sólidos são sintetizados a partir de seus reagentes precursores, o que implica em alto custo. Neste trabalho, a argila vermiculita foi proposta como uma alternativa de baixo custo para o craqueamento termocatalítico do óleo de girassol. A argila após o beneficiamento físico (moagem e peneiramento) foi tratada com solução padrão de acetato de sódio pH 5,0 e em seguida foi realizada a lixiviação ácida com ácido clorídrico 0,1 molL⁻¹. Os sólidos após tratamentos foram caracterizados por DRX, FTIR e TG/DTA. Os resultados dessas análises mostraram que a vermiculita não sofre qualquer alteração em sua estrutura, devido principalmente, ao tratamento químico por lixiviação ácida, comprovado por difratometria de raios X.

Palavras-chave: Vermiculita; craqueamento catalítico; bioprodutos.

INTRODUÇÃO

As possíveis origens para o biodiesel podem ser: mineral, obtido como produto secundário a partir da destilação do petróleo; ter origem vegetal, oriundo de produtos extraídos de plantas, obtido bruto por meio de métodos físicos e químicos das sementes de oleaginosas. Óleos vegetais e gorduras animais são fontes potenciais para a produção de biocombustíveis e hidrocarbonetos (1).

Quimicamente o biodiesel é definido como um ester alquílico oriundo de óleos ou gordura vegetal ou animal. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicomcombustível (ANP) definiu o biodiesel, sendo protegido pela Lei nº 11097, como

sendo: “Bicombustível derivado da biomassa renovável para o uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme o regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (2).

O biocombustível pode ser obtido por transesterificação de triglicerídeos com metanol ou etanol e craqueamento a temperaturas acima de 350 °C na presença ou não de um catalisador. Existem várias rotas tecnológicas de obtenção, com diferentes tipos de catalisadores, como bases inorgânicas, ácidos minerais, resinas de troca iônica, argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (3).

O craqueamento também conhecido como pirólise, consiste na quebra das cadeias carbônicas dos triglicerídeos de origem animal ou vegetal através do aumento de temperatura que faz com que a agitação das partículas do sistema aumente, como também a vibração das diversas ligações químicas presentes. Quando a energia cinética dos átomos envolvidos em uma ligação química, supera a energia potencial que os mantém unidos, dá-se início ao processo de degradação térmica conhecida como craqueamento de triglicerídeos. Ao atingir a temperatura aproximada de 400°C, a maioria dos óleos vegetais e gorduras animais iniciam seu processo de degradação, marcadas pelo rompimento das primeiras ligações químicas da estrutura original do triglicerídeo em estudo (4). No craqueamento de triglicerídeos onde acontece a quebra da molécula em moléculas menores, é notável que a nova substância formada tem características físico-químicas semelhantes as dos combustíveis derivados de petróleo.

Estudos sobre a decomposição de óleos vegetais tais como óleo de milho, amendoim, rícino e jojoba sobre a H-ZSM-5, a temperaturas de 400-500 °C, e sob pressão atmosférica, resultaram na obtenção de misturas de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos com pontos de ebulição menor do que 200 °C. Nestes casos, foi alcançado alto grau de conversão em aromáticos BTX (benzeno, tolueno e xilenos). A mistura produzida era similar à produzida na conversão seletiva do metanol em unidades de hidrocarbonetos e constitui uma gasolina de alta qualidade com elevada octanagem (5).

Matrizes naturais de baixo custo, são cada vez mais estudadas, pois significam uma maneira de se explorar fontes amplamente encontradas na natureza, que exigem operações simples para chegar a um composto final de composição

definida e de alta pureza. Nesse contexto as zeólitas se destacam, por terem propriedades, o que a levam a um grande interesse científico, principalmente pela alta capacidade de troca iônica. Os argilominerais são ricos em propriedades requeridas e assim como as zeólitas, são importantes componentes do solo, destacando-se pela habilidade em adsorver cátions (6,7).

A vermiculita é um filossilicato natural de baixo custo que pode resultar da alteração de uma mica pela troca iônica nas argilas trioctaédricas, a cuja estrutura assemelha-se. A sua fórmula estrutural pode ser aproximadamente $Mg,Ca_{0.7}Mg,Fe,Al_6.0[Al,Si_8O_{20}]OH_4.8H_2O$, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis (8,9).

A modificação química em argilominerais pode ser feita por diferentes mecanismos e rotas sintéticas, permitindo o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades, que admitem o seu uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas (6,10).

A argila tem grande potencial como catalisador pela grande facilidade de separação do produto do meio reacional, e por possibilitar reutilização do catalisador por simples filtração. É um catalisador heterogêneo, que apresenta alta versatilidade, baixo custo, alta seletividade e por ser facilmente manipulável (11).

A modificação de argilominerais gera grande interesse, uma vez que é a partir deles que podemos obter materiais híbridos com vastas características químicas e físicas superiores, como por exemplo, maior reatividade. Assim as modificações podem ser de ordem físico-química na qual podem ser através da ativação ácida, tratamento térmico, adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas, sendo que essas espécies podem ser pequenas, no caso da adsorção de metais ou espécies grandes como polímeros, além da pilarização (12).

Neste trabalho, a argila vermiculita foi modificada quimicamente para ser utilizada como catalisador ácido na reação de craqueamento do óleo de girassol.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tratamento Físico da Vermiculita

A argila Vermiculita utilizada neste trabalho é oriunda da região rural da cidade de Santa Luzia - Paraíba. A argila primeiramente foi lavada com água destilada, e seca em estufa por um período de 24 horas. Logo após a argila foi triturada em almofariz, e passada em malha ABNT 200 mesh.

Remoção da Matéria Orgânica

Para este tratamento utilizou-se 200 g de argila. O sistema foi montado com um balão de fundo chato, contendo a argila, 200 mL de uma solução tampão de acetato de sódio (pH 5,0) e 200 mL de uma solução de Peróxido de Hidrogênio 10%. O balão ficou acoplado a um termômetro e a um condensador, e sobreposto a um aquecedor magnético, mantendo o conjunto com agitação a uma temperatura de 60°C, por 72 horas. Após o término do procedimento, a argila foi lavada várias vezes com água destilada, para eliminação das substâncias das soluções utilizadas. Esse material era seco em estufa a 60°C por 48 horas.

Obtenção da Vermiculita ácida

Cerca de 8g da argila obtida após remoção da matéria orgânica foi submetida a um tratamento com 100 mL de ácido clorídrico 0,1 mol/L em um Becker de 1000mL. Esse conjunto ficou sob aquecimento a 60°C e agitação por 3 horas, para obtenção da argila ácida. Logo após a argila foi lavada várias vezes com água deionizada até teste negativo de cloretos. Logo após, a argila permaneceu em estufa a 60°C por 48 horas.

Caracterização da Vermiculita

A vermiculita foi caracterizada por difratometria de raios X, análise termogravimétrica (ATD, TGA) e espectroscopia na região do infravermelho.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de raios - X

A figura 1 mostra os difratogramas de raios X da vermiculita antes e após tratamento (remoção da matéria orgânica e lixiviação ácida). O pico de difração característico da vermiculita natural pode ser encontrado em $2\theta=6,15^\circ$ atribuído ao plano 002, mostrando o espaçamento característico basal d de 1,438 nm. Este valor corrobora com os fornecidos na literatura para a vermiculita, sendo os demais picos também característicos desse argilomineral, o qual possui uma sequência de lamelas regulares e bem organizadas (13). Observa-se ainda que os tratamentos realizados na vermiculita não provocou qualquer alteração em sua estrutura.

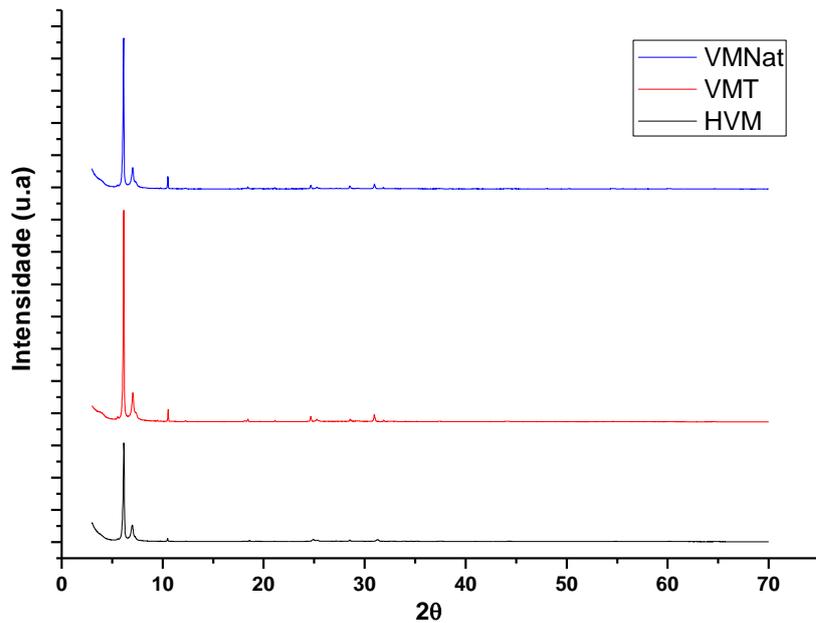


Figura 1– Difratomogramas de raios X das amostras de vermiculita: VMNat (vermiculita natural); VMT (vermiculita após remoção da matéria orgânica); e HVM (vermiculita após lixiviação ácida).

Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da vermiculita natural e após remoção da matéria orgânica são apresentados na Figura 2, os quais apresentaram absorções entre $3239 - 3579 \text{ cm}^{-1}$ atribuída à vibração de estiramento da ligação O-H. Uma outra banda é observada em 1640 cm^{-1} referente à deformação angular da água, confirmando a presença de moléculas de água na região interlamelar e águas adsorvidas por ligações de hidrogênio. É visualizada também uma banda em 960 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al.

As hidroxilas estruturais das 64 lamelas nas argilas dioctaédricas apresentam vibrações de estiramento em torno de 3630 cm^{-1} . Para as argilas trioctaédricas, o estiramento dos grupos OH ocorre por volta de 3680 cm^{-1} . No entanto, esses valores variam de acordo com a quantidade de água e com o tipo de cátion presente na camada interlamelar (14,15). Não se observa modificações nos espectros após remoção da matéria orgânica.

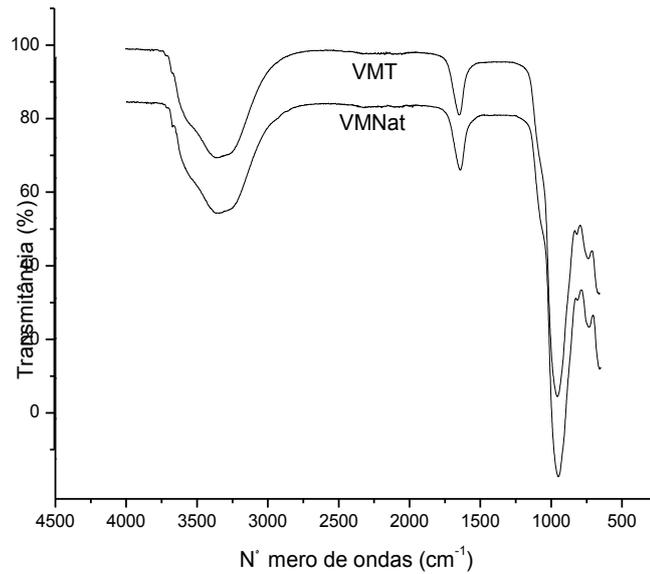


Figura 2 – Espectros na região do infravermelho da Vermiculita: VMT (vermiculita após remoção da matéria orgânica) e VMNat (vermiculita natural).

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas da vermiculita natural e após tratamento químico são mostradas na figura 3. São observados três picos de perda, todos de natureza endotérmica nas faixas de temperatura 24-100 °C, 100-205 °C atribuídos à energia de ligação das moléculas de água interlamelar e água de hidratação. Foi observada ainda uma terceira perda de massa de 634-892 °C, a qual pode estar associada ao processo de desidroxilação, ocorrida pela decomposição dos grupos hidroxilas do argilomineral e dos hidróxidos como $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Este comportamento foi observado em todas as amostras, independente do tratamento realizado. As figuras 4, 5 e 6, mostram individualmente as análises de TG e suas derivadas.

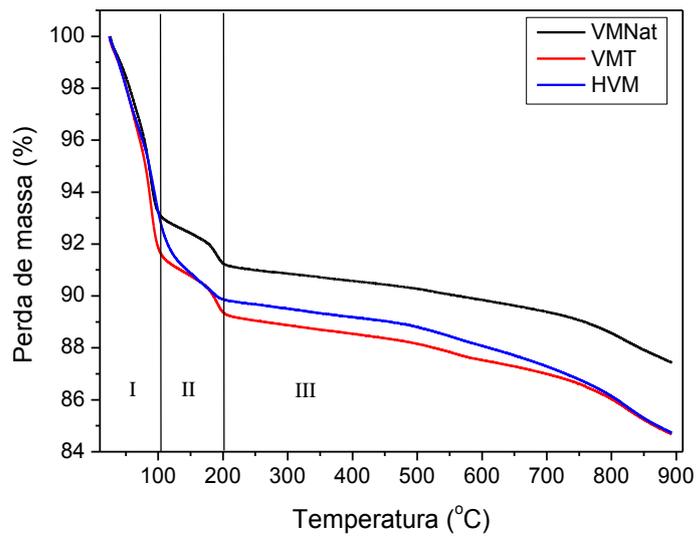


Figura 3 – Curvas termogravimétricas da vermiculita: VMNat (vermiculita natural); VMT (vermiculita após tratamento químico); e HVM (vermiculita ácida).

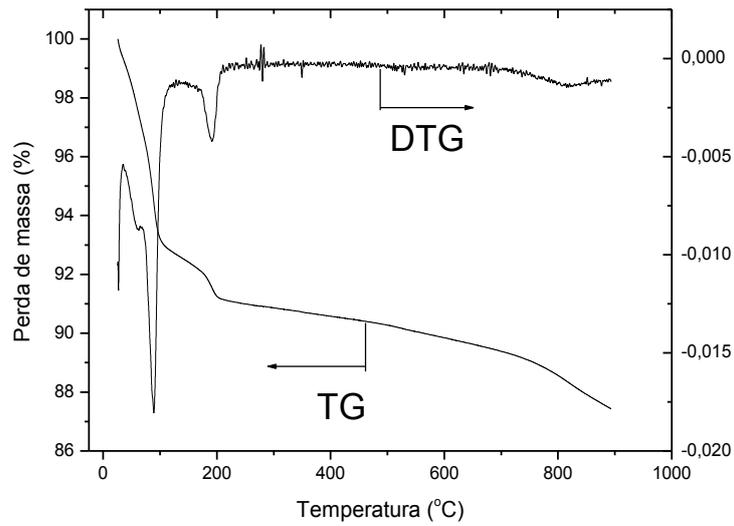


Figura 4 – Curva termogravimétrica da vermiculita natural.

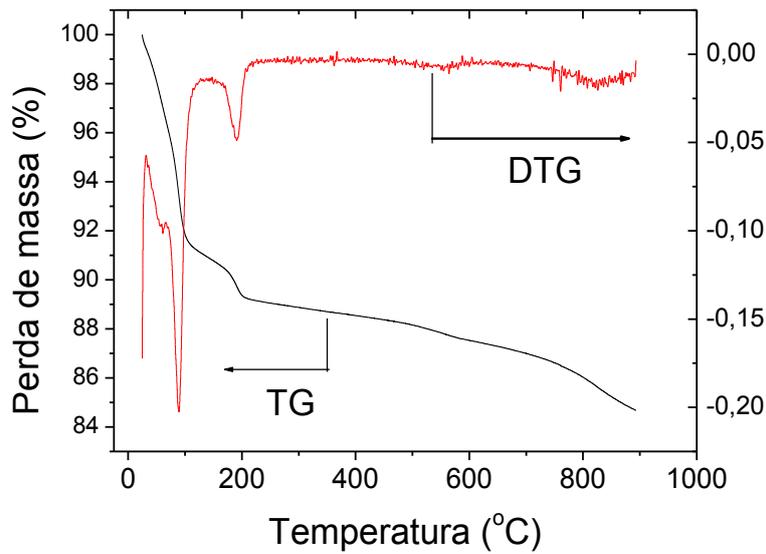


Figura 5 – Curva termogravimétrica da vermiculita após remoção da matéria orgânica.

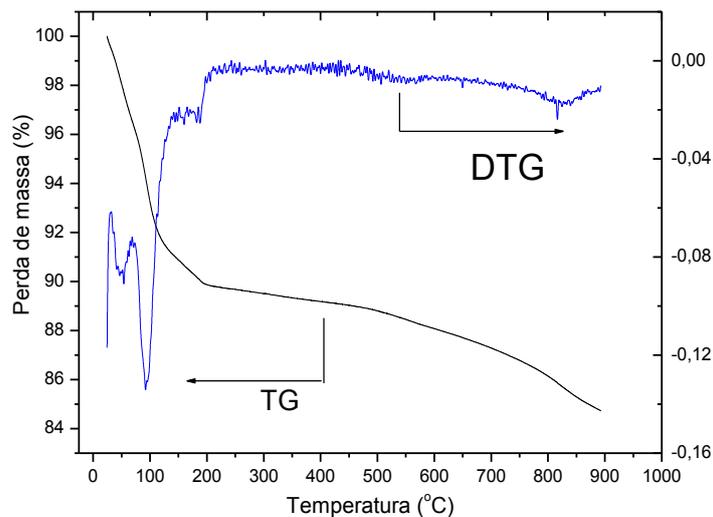


Figura 6 – Curva termogravimétrica da vermiculita ácida.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, a argila vermiculita foi modificada quimicamente e caracterizada por: DRX, Infravermelho e análise termogravimétrica. Os resultados mostraram que a vermiculita é estável térmica e quimicamente comprovado pela difratometria de raios X e análise térmica. Dessa forma, pode-se concluir que a

mesma apresenta grande potencial para ser utilizada como catalisador em reações de craqueamento catalítico de óleos vegetais cuja temperatura de operação é de 450 °C.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e ao PROPESQ/UEPB/2010

REFERÊNCIAS

1. CHEW, T. L.; BHATIA, S., Catalytic processes towards the production of biofuels in a palm oil and oil palm biomass-based biorefinery. *Bioresour. Technol.* 99, 2008.
2. ANP – Agência nacional de petróleo e gás. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=478>. Acesso em: 18 de março de 2014.
3. RAMOS, L. P., Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL, 1., 2003, Londrina.
4. SANTOS, A. C. V.; MASINI, J. C., Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. *Applied Clay Science*, Vol. 1, 2007.
5. SANTOS, F. R.; FERREIRA, J. C. N.; COSTA, S. R. R., Decomposição Catalítica de Óleo de Soja em Presença de Diferentes Zeólitas - QUÍMICA NOVA, 21(5) (1998).
6. RYTWO G.; VARMAN H., BLUVSHTEIN N.; KÖNIG N. T.; MENDELOVITS A.; SANDLER A., Adsorption of berberine on commercial minerals. *Applied Clay Science*, Vol. 51, p. 43–50, 2011.
7. AIROLDI C., A relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. *Química Nova*, Vol. 31, p. 144-153, 2008.
8. MEUNIER A., [Book Section] // *Clays*. Berlin : Springer, Química Nova, p. 809-817, 2005.
9. MARTIN S V. *Clay swelling and colloid stability*. Taylor & Francis Group, 2006.
10. TEIXEIRA NETO A. A.; SHIGUIHARA A. A.; IZUMI S. M. C.; BIZETO A. M.; LEROUX F.; TEMPERINI A. L. M; CONSTANTINO L. R. V., A hybrid material assembled by anthocyanins from açaí fruit intercalated between niobium lamellar oxide. *Dalton Trans*, p. 4136-4145, 2009.
11. VACCARI, A. *Applied Clay Science*, 14, p. 161-198, 1999.

12. ALMEIDA, R. K. S. Híbridos inorgânico-orgânico de vermiculita e aminas alifáticas cíclicas – adsorção e calorimetria, 2008, 10 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.
13. YU X-B, WEI C-H, KE L., WU H-Z, CHAI Z-S, HU Y., Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 369, p. 344–351, 2012.
14. SILVA A. R. V.; FERREIRA H. C., Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Vol. 3, p. 1-11, 2008.
15. LUNA F. J.; SCHUCHARDT U., Argilas pilarizadas-uma introdução. *Química Nova*, 1999. Vol. 22, p. 104-109.

CHEMICAL MODIFICATION OF CLAY VERMICULITE FOR USE AS A CATALYST IN CRACKING REACTIONS OF VEGETABLE OILS TERMOCATALÍTICO

ABSTRACT

The use of molecular sieves (ZSM- 5, MCM- 41, SAPO -5 , SBA -15) as solids termocatalítico cracking reactions of vegetable oils to obtain similar to bioproducts with petroleum characteristics, it is widely studied . These solids are synthesized from their precursors, reagents, which implies a high cost. In this work, the clay vermiculite was proposed as a low cost alternative to termocatalítico cracking of sunflower oil. The clay after physical processing (grinding and screening) was treated with standard sodium acetate pH 5.0 and then the acid leaching was performed with hydrochloric acid 0.1 mol L⁻¹ . The solids after treatment were characterized by XRD , FTIR and TG / DTA . The results of these analyzes showed that the vermiculite does not undergo any change in its structure , due mainly to chemical treatment by acid leaching , proven pro X ray diffraction.

Keywords : Vermiculite ; catalytic cracking ; bioproducts .