

APLICAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA NATURAL E QUIMICAMENTE TRATADA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO OLEO DE SOJA

LIMA, E. G (1)*; SATIRO, M. B. (1); CARVALHO, M. W. N. C. (1); CUTRIM, A. A. (1)

*Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química, erigenuino@hotmail.com

As argilas têm sido utilizadas em diversas aplicações, em certas condições, apresentam alto poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, agentes descorantes, suportes catalíticos, agente de filtração, etc. O presente trabalho tem como objetivo estudar o desempenho da vermiculita natural (VN) e tratada quimicamente (VI, VP e VPI) na reação de transesterificação do óleo de soja. Esses materiais foram caracterizados por DRX, EDX e FTIR. Posteriormente, foram submetidos a reação, utilizando reator com pressão autógena à 200° C durante 4 horas com 5% de catalisador, logo após, o produto foi submetido a análise de viscosidade e cromatografia gasosa, para obter o fator de conversão reacional. Os resultados inicialmente encontrados para os materiais empregados demonstraram potencial catalítico. Em alguns casos quando utilizou a VI obteve-se conversões superiores a 50%, o que comprova que materiais argilosos quando submetidos ao processo de impregnação com metais, produzem materiais eficientes para reações catalíticas.

Palavras-Chave: argila, vermiculita, transesterificação.

INTRODUÇÃO

Estudos apontam que os materiais argilosos possuem um grande potencial na área da catálise, quando são submetidos a determinados tratamentos químicos ou físicos. Estes materiais tornam-se catalisadores com elevada acidez, alta área superficial e elevada porosidade transformando em produtos que apresentam propriedades interessantes, o qual possibilitam para vários tipos de tecnologias porém na sua forma natural praticamente não apresentam propriedades catalíticas significativas.

Os catalisadores heterogêneos, como por exemplo, as argilas, simplificam e economizam as etapas de tratamento do produto, podem ser facilmente separados do sistema por filtração e podem ser também reutilizados, além disso, o sabão não é formado com a neutralização dos ácidos graxos livres. Em contra partida, o seu desempenho é ainda desfavorável quando comparado aos catalisadores homogêneos básicos (SILVA, 2011).

Diante de tais características, a argila vermiculita apresenta um potencial catalítico no processo catalítico, bem como, na obtenção do biodiesel como catalisador

heterogêneo. Dentre as suas vantagens destaca-se: à abundância no meio ambiente, versatilidade, baixo custo e reutilização. Por sua vez, o biodiesel é uma alternativa ao diesel de petróleo possuindo características favoráveis ao consumo por ser derivado de fontes limpas e renováveis, a produção deste biocombustível advém da reação de transesterificação ou esterificação a partir da matéria-prima com monoálcool na presença de um catalisador obtendo características semelhantes ao diesel de petróleo.

O biodiesel atualmente destaca-se como uma alternativa viável frente ao diesel de petróleo, pois apresenta vantagens como o fato de ser proveniente de matérias primas renováveis, ser biodegradável, seguro quando transportado, pouco poluente (baixas emissões de enxofre) além de gerar oportunidade econômica para pequenos e médios produtores rurais (REZENDE, 2005).

O presente trabalho tem a finalidade de aplicar catalisadores a base de argilas na produção de biodiesel utilizando a via reacional de transesterificação na rota etílica com óleo soja, sendo o catalisador a vermiculita, na sua forma natural e após tratamentos químicos e térmicos.

METODOLOGIA

Na preparação dos diversos catalisadores, foram utilizados diferentes processos de modificação de argilas: Pilarização, Impregnação do Metal.

Pilarização

O método para a preparação da solução pilarizante utilizado nesse trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB).

A solução pilarizante foi preparada a partir de uma dissolução da solução de NaOH (hidróxido de sódio) na solução de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (cloreto de alumínio), ambos a 0,2 mol/L. A solução foi obtida após a adição lenta de 720 mL da solução de hidróxido de sódio em 360 mL de cloreto de alumínio a 1,5 mL/minuto sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético. Após essa etapa, a solução permaneceu em repouso por 24 horas. Em seguida, a solução pilarizante foi adicionada a suspensão aquosa da argila. Estas misturas permaneceram sob agitação por 2 horas. Passado esse tempo, a mistura foi deixada em repouso durante 24 horas. Após o término do tempo de

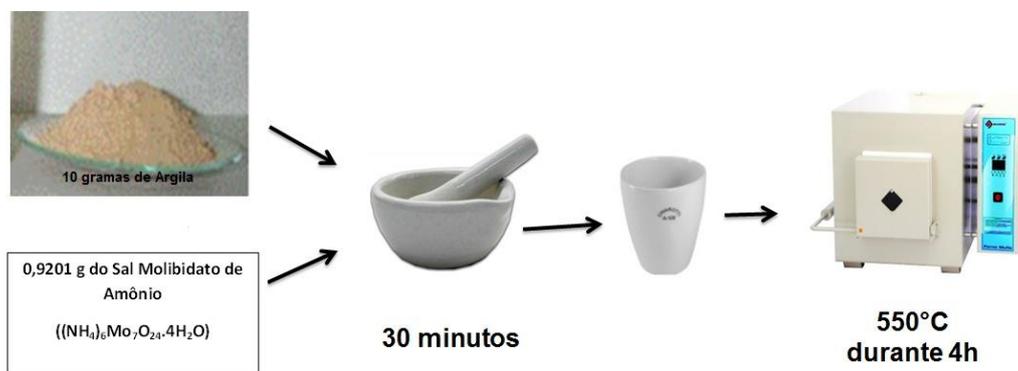
reposo a amostra foi filtrada em um sistema a vácuo e encaminhada para secagem em estufa a 65 °C por 24 horas e por fim, foram conduzidas para a etapa de calcinação a 450 °C por 2,5 horas.

Impregnação de Metais

Foi utilizado o método de dispersão física na impregnação do metal sobre a argila. O mesmo foi baseado na metodologia utilizada por Silva (2011).

Os catalisadores obtidos foram impregnados com 7,5 % do óxido, a partir do sal de molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)) como fonte de molibdênio. O método consistiu em uma mistura física do sal sobre o suporte, utilizando o almofariz e o pistilo para realizar a dispersão. Após 30 minutos de mistura, o material foi levado a mufla e calcinado a 550 °C durante 4 horas, conforme descrito na figura 1.

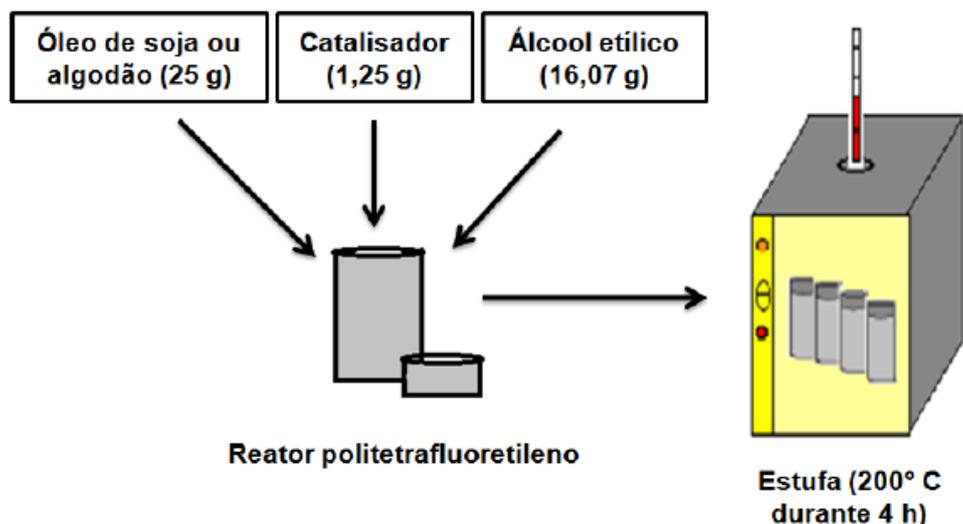
Figura 1: Ilustração do processo de impregnação de metais



Fonte: Marinho (2012).

Os catalisadores preparados foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação dos óleos de soja e de algodão, utilizando um sistema estudado por Silva (2011), composto por um reator batelada de politetrafluoretileno encamisados por uma peça de aço inox sem agitação (Figura 2). As condições reacionais estudadas foram às mesmas utilizadas por Silva (2008), 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.

Figura 2: Reator batelada utilizado na síntese do biodiesel.



Fonte: Marinho (2012).

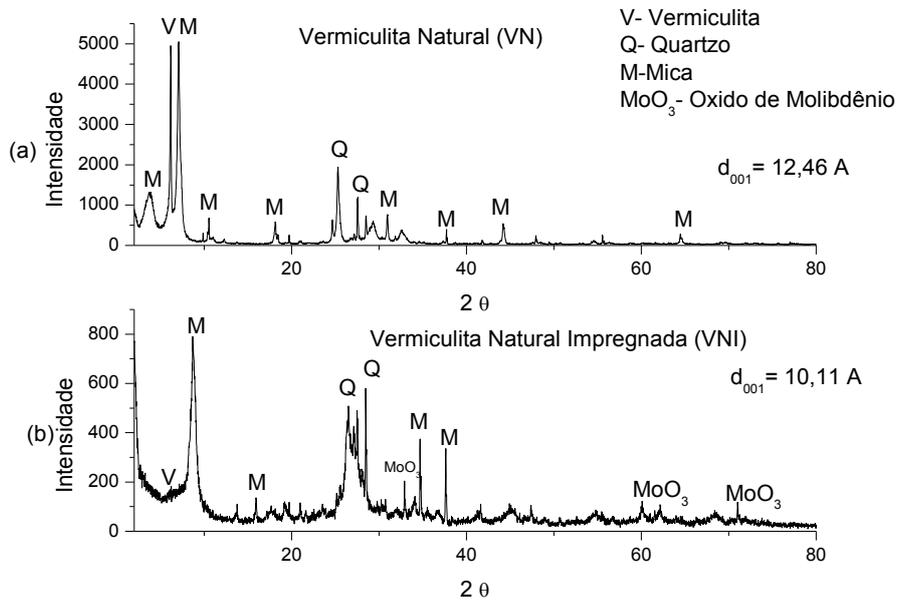
Ao término do tempo reacional, os reatores foram resfriados, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a $75\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e com o auxílio de um funil de separação ocorreu à remoção do catalisador e da glicerina formada no biodiesel. As amostras foram colocadas em beakers e levadas à estufa a temperatura de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água. Em seguida, as amostras foram armazenadas em vidro âmbar e dispostas em local sem umidade e luminosidade protegendo-as de uma possível degradação quando expostas a luz. Após esta etapa, o produto foi submetido às devidas caracterizações de viscosidade cinemática e determinação do teor de éster.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na etapa 1 encontram-se os resultados e discussões do material argiloso na forma natural e tratado quimicamente, a partir das interpretações das caracterizações estruturais e morfológicas.

As curvas de difração de Raios X dos catalisadores VN e VNI estão representadas nas figuras 3a e 3b.

Figura 3: Curvas de difração de raios X das argilas VN e VNI.

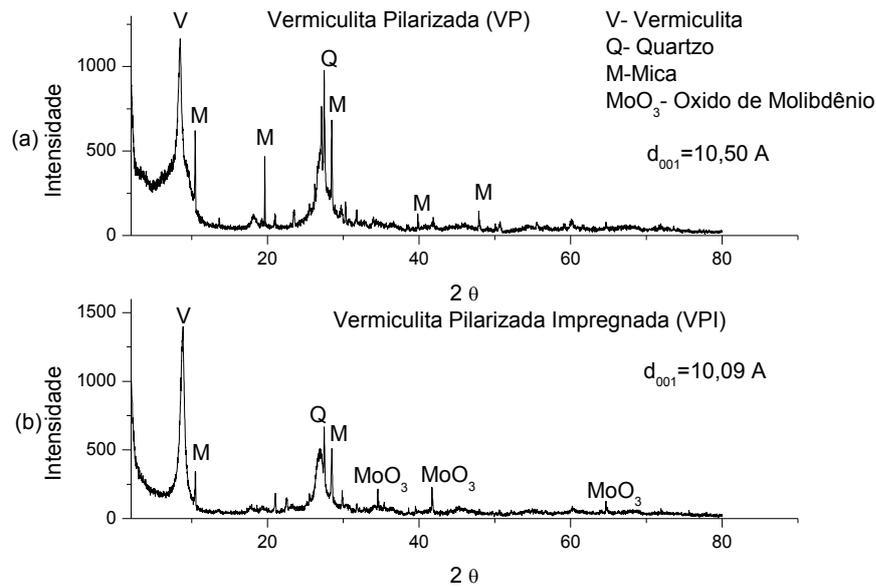


Através destes, foi possível observar a presença de picos referentes às três fases cristalinas: vermiculita, quartzo e mica, caracterizando que a argila em estudo trata-se realmente de uma argila vermiculita. Além das fases identificadas foi possível observar o espaçamento interlamelar da fase vermiculita que se apresentou em $d_{001} = 12,46 \text{ \AA}$.

Para a argila VNI foi observado uma redução expressiva na intensidade do DRX, onde praticamente não se observa mais a presença da fase vermiculita. Foi observado também a presença de alguns picos acima de 30° referente ao óxido de molibdênio resultado da impregnação que a mesma foi submetida. Em decorrência do tratamento térmico (calcinação) que a argila foi submetida, para fixação do metal, observou-se que houve uma redução do espaçamento basal de $12,46 \text{ \AA}$ para $10,11 \text{ \AA}$ na fase vermiculita. Observa-se ainda que houve um deslocamento do pico de reflexão (001) do suporte quando calcinado, de $5,89^\circ$ para $6,84^\circ$. Souza Santos (1975) relata a influência do deslocamento do pico de reflexão com a distância basal quando submetido ao processo de calcinação.

Nas figuras 4 e 4b, encontram-se as curvas de difração de raios X das argilas VP e VPI.

Figura 4: Curvas de Difração de raios X das argilas VP e VPI.



Analisando as Figuras 4a e 4b, observou-se que não houve destruição das fases características da argila mediante o processo de pilarização. Logo sabendo que a pilarização tem como propósito de aumentar o espaçamento interlamelar, pela intercalação do íon de Keggin na forma de pilares no interior das lamelas do material. Verifica-se que o método de pilarização utilizado nesse trabalho não obteve êxito atribuído a baixa intensidade da fase da vermiculita, pois houve uma redução do espaço interlamelar de 12,46 Å da argila natural para 10,50 Å da argila pilarizada, esse fato ocorreu provavelmente pela existência de uma grande quantidade de impurezas na argila, em estudos desenvolvidos por Ugarte (2005) ele ressalta que uma grande quantidade de impurezas na vermiculita dificulta seu processo de expansão. Segundo Schwanke *et al.* (2008), essa redução mostra que houve um empilhamento das lamelas reduzindo o espaçamento contraindo a estrutura da argila durante o processo de calcinação não ocasionando a formação dos pilares esperados e conseqüentemente o aumento do espaçamento interlamelar.

Observou-se, também, que mesmo com a diminuição do espaçamento interlamelar, após o processo de pilarização e impregnação simultâneos, constata-se a presença do Óxido do metal (MoO₃) oriundo do processo de impregnação deste na superfície da argila. Após o tratamento térmico para espalhamento do metal no suporte (argila pilarizada) detectou-se uma redução do espaçamento interlamelar da fase vermiculita, que decaiu de 10,50 Å para a argila pilarizada para 10,09 Å para a argila pilarizada impregnada.

Os resultados da análise química dos materiais argilosos obtidos pela técnica de Energia Dispersiva de Raios X estão descritos na Tabela 1

Tabela 1: Análise química dos catalisadores

COMPONENTES	VN	VNI	VP	VPI
SiO ₂	45,873	35,602	45,105	37,458
Al ₂ O ₃	11,787	9,475	16,676	13,542
CaO	3,866	1,916	2,714	2,705
Fe ₂ O ₃	11,442	10,042	10,645	10,468
K ₂ O	5,020	4,857	4,252	7,344
MgO	18,151	16,421	17,549	14,076
SO ₃	1,122	10,379	0,882	7,640
Cr ₂ O ₃	0,265	0,142	0,245	0,239
MoO ₃	-----	8,574	-----	7,344
Outros	2,473	3,042	1,934	2,316

Na amostra VN, observa-se a presença de SiO₂, Al₂O₃, CaO e Fe₂O₃ são óxidos característicos da argila Vermiculita conforme já identificado por Souza Santos em 1975. A presença de Cr₂O₃ e Fe₂O₃ é responsável pela coloração marrom da Vermiculita. Os óxidos de Potássio (K₂O) e Magnésio (MgO) são responsáveis pelos cátions trocáveis de K⁺ e Mg²⁺ em posições interlamelares. Os resultados encontrados estão de acordo com os reportados na literatura por Ugarte (2005). A presença do MoO₃ (Tabela 1) na amostra VNI é proveniente do processo de impregnação, provocando uma redução relativa principalmente de SiO₂ e Al₂O₃.

Na amostra VP ocorreu um aumento na quantidade de Al₂O₃ de 5 % na sua composição quando comparado com a amostra (VN), tal fato indica um provável indício da inserção desse óxido na estrutura da argila. Para a amostra VPI, além do aumento da quantidade de Al₂O₃, nota-se a presença do MoO₃, conforme esperado após o processo de impregnação do metal.

As bandas espectroscópicas por transformada de Fourier na região do infravermelho da argila vermiculita nas formas: natural (VN), natural impregnada (VNI), pilarizada (VP), pilarizada impregnada (VPI).

Figura 5: Espectro na região do infravermelho das argilas VN e VNI.

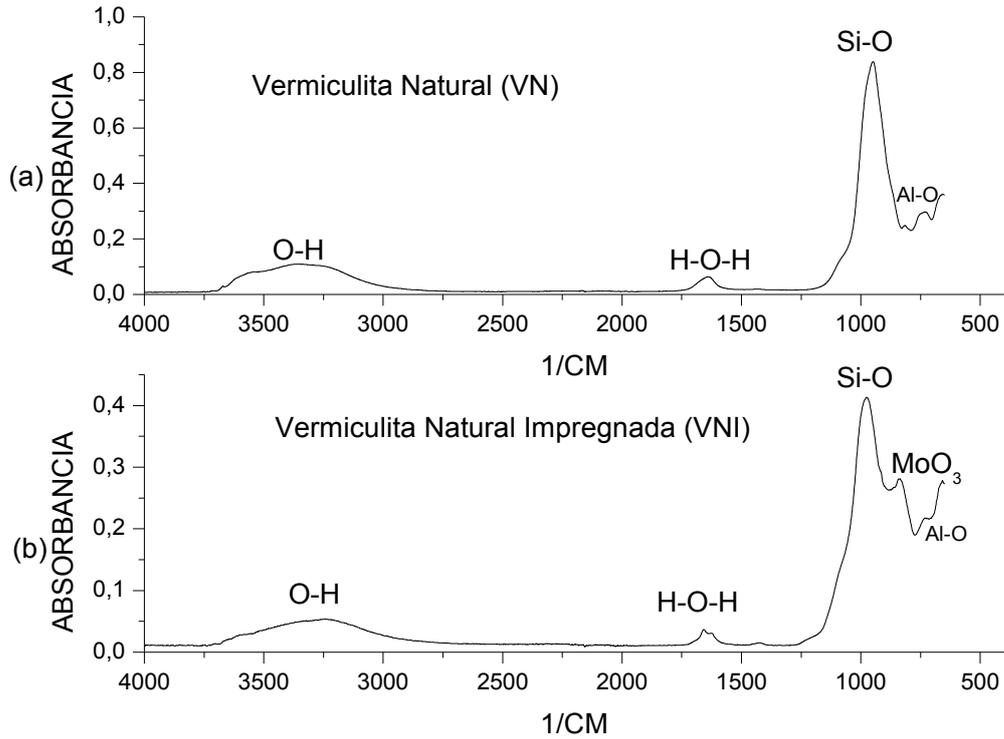
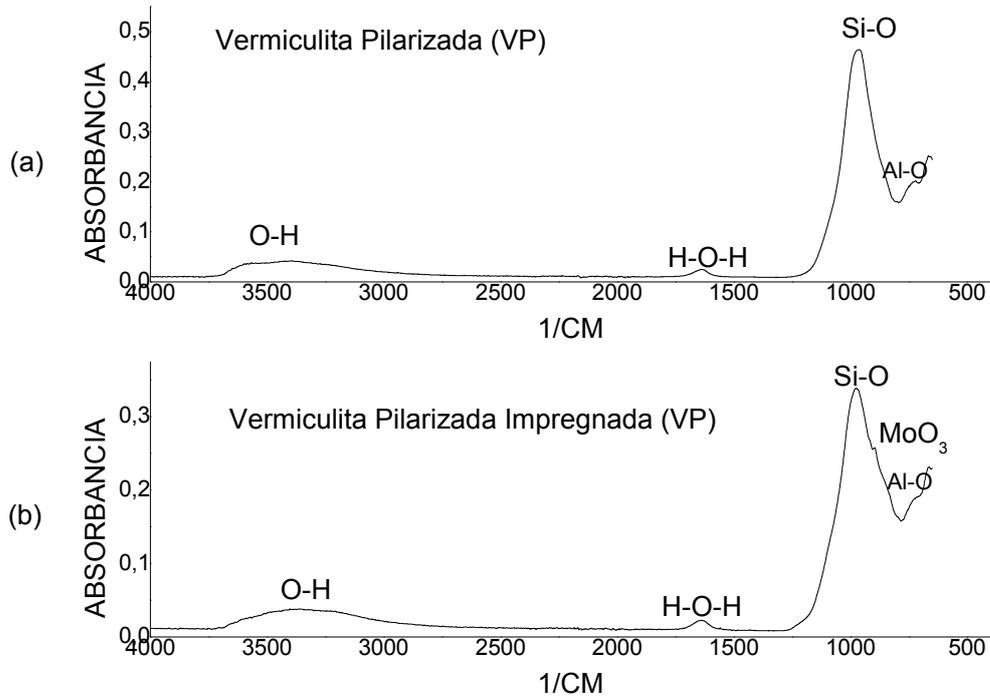


Figura 6: Espectro na região do infravermelho das argilas VP e VPI.



Analisando os espectros para os catalisadores verifica-se uma similaridade em todos, diferindo apenas na banda de vibração relativa a $800-1200\text{ cm}^{-1}$ correspondendo ao surgimento da ligação Mo-O nas argilas impregnadas. Esse aparecimento das bandas referentes à ligação Mo-O refere-se às amostras que foram tratadas quimicamente através do processo de impregnação utilizando o trióxido de molibdênio. Em todos os espectros observa-se a presença de hidroxilas (bandas entre $3000-3700\text{ cm}^{-1}$), água adsorvida (bandas entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$), assim como as bandas referentes as ligações Si-O ($900-1130\text{ cm}^{-1}$) e das ligações Al-O ($700-800\text{ cm}^{-1}$), resultados semelhantes foram encontrados por Silva (2008) e Marinho (2012).

Após as caracterizações dos materiais argilosos, os mesmos foram testados como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja.

Tabela 2: Viscosidade e conversão para o óleo de soja.

CATALISADOR	VISCOSIDADE MÉDIA (mm^2/s)	REDUÇÃO DA VISCOSIDADE (%)	CONVERSÃO EM ÉSTER (%)
Óleo de Soja	34,28	-----	-----
Prova em Branco	32,23	5,98	3,30
VN	31,44	8,28	6,30
VNI	16,25	52,59	51,51
VP	32,45	5,33	4,54
VPI	21,12	38,38	35,82

Analisando os resultados referentes aos testes com o óleo de soja, percebe-se que os catalisadores VN e VP apresentaram baixo desempenho na reação com conversões abaixo de 10 %. Na literatura Moura (2012) relata que geralmente os materiais argilosos naturais utilizados na catalise não apresentam propriedades catalíticas significativas

Os resultados mais significativos foram obtidos quando utilizou-se os catalisadores argilosos impregnados (VNI e VPI), revelando que os tratamentos com o MoO_3 elevaram significamente a atividade desses catalisadores, melhorando seu desempenho na reação. Quando comparados os catalisadores impregnados (VNI, VPI) com os não-impregnados (VN, VP) observa-se claramente que a presença do metal

(Mo) na argila aumentou significativamente a conversão, apresentando valores de 51,51 %, 35,82 % . Em estudos realizados por Marinho (2012) as argilas tratadas com o trióxido de molibdênio obtiveram melhor desempenho na reação, aumentando em 3 vezes a conversão.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Segundo os resultados obtidos, pode-se concluir que:

Os tratamentos químicos modificaram a estrutura e as propriedades dos materiais argilosos e o método de pilarização estudado não foi eficiente para a argila vermiculita devido à grande quantidade de outros componentes presentes na argila, dificultando assim o seu processo de expansão lamelar.

O método de dispersão física do molibdênio pode ser aplicado com êxito na síntese dos catalisadores para a síntese de biodiesel;

A reação conduzida em sistema reacional estático pode ser utilizada na obtenção de biodiesel, por meio da reação de transesterificação, considerando que os catalisadores impregnados demonstraram melhor desempenho na reação alcançando conversões elevadas;

O catalisador VNI apresentou-se como um catalisador promissor para a obtenção de biodiesel por meio da reação de transesterificação.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MARINHO, J. C.; Biodiesel Obtido a partir do Óleo de Soja e Algodão Utilizando Argilas Pilarizadas e Impregnadas com Óxido de Molibdênio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande – 2012.

MOURA, K. F.; FARIAS, A. F. F.; NASCIMENTO, J. D. S. S; SOUZA, A. G.; CUTRIM, A. A.; SANTOS, I. M. G. Argilas naturais e modificadas aplicadas como catalisadores na obtenção de biodiesel. 5º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Salvador-Ba. 2012.

REZENDE, M. J.C.; FARIAS, R.C.M.; OLIVEIRA, C. H.; PINTO, A. C.; Avaliação de catalisadores a base de argila na produção de biodiesel, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

SILVA, A. A.; Novos catalisadores a base de argilas para a produção do Biodiesel, 167p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)- Universidade Federal de Campina Grande - UFCG - Campina Grande - PB, 2008.

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.

SOUZA SANTOS, P; Ciência e Tecnologia de Argilas; Volume 3, 2 ed., São Paulo – Brasil.

UGARTE, J. F. O; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; Vermiculita, Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia - Rio de Janeiro – 2005.