

ANÁLISE DO DESEMPENHO DA ARGILA VERMICULITA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO

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

Um grande número de catalisadores heterogêneos vem sendo estudados para utilização em reações de transesterificação e esterificação, visando sempre uma otimização do processo catalítico. O presente trabalho tem como objetivo estudar o desempenho da argila vermiculita natural (VN) e tratada quimicamente (VI, VP e VPI) na reação de transesterificação do óleo de algodão. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, EDX e FTIR. Posteriormente, foram submetidos ao teste reacional, utilizando um reator com pressão autógena à 200° C durante 4 horas utilizando 5% de catalisador, logo após, o óleo obtido foi submetido a análise de viscosidade cinemática e cromatografia gasosa, para obter o fator de conversão reacional. Os catalisadores VI e VPI obtiveram conversões superiores a 50%, mostrando o potencial de argilas quando submetidos ao processo de impregnação com óxidos de metais, produzindo materiais eficientes para reações catalíticas.

Palavras-chave: argila, vermiculita, óleo de algodão.

INTRODUÇÃO

A utilização do biodiesel, como combustível substituinte ao diesel derivado de petróleo, tem apresentado grande destaque mundial, devido a sua enorme contribuição ao meio ambiente, como a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e por se apresentar como fonte estratégica de energia renovável. No cenário brasileiro, o seu uso pode também reduzir a dependência de importação deste combustível (FROEHNER, 2007).

Além da grande contribuição ambiental, o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes fontes lipídicas, que de maneira geral, resumem-se em gordura animal e óleos vegetais degomado ou usado, tais como óleo de soja, mamona, babaçu, algodão, etc (SILVA, 2011).

Na produção de biodiesel comercial, o método mais utilizado, faz uso de catalisadores homogêneos alcalinos, como por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH) e potássio (KOH), por meio da reação de transesterificação ou esterificação. O uso destes catalisadores nesta reação se deve principalmente à sua elevada eficiência ao seu baixo

custo. Entretanto esses catalisadores apresentam algumas desvantagens como à dificuldade na sua reutilização, recuperação da glicerina, risco de contaminação do produto e gasto elevado de água para purificação do biodiesel.

Com o objetivo de minimizar os principais problemas do processo homogêneo, várias pesquisas têm sido realizadas com o propósito de identificar os melhores catalisadores heterogêneos. Destaca-se que os catalisadores utilizados na rota heterogênea são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes e os custos no processo (CRUZ, 2009).

Como catalisadores heterogêneos destaca-se as zeólitas, óxidos de metais, enzimas, resinas de troca iônica e as argilas. As argilas, por possuírem propriedades adequadas, abundância e serem de fácil manuseio, apresentam uma vasta aplicabilidade. Esses materiais apresentam elevado poder adsorvente e podem ser empregadas como peneiras moleculares; agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais; suportes catalíticos; agente de filtração; adsorventes de óleos em água; em reações de obtenção de biocombustíveis, etc. (SANTOS, 2002).

A superfície externa das argilas pode ser modificada por tratamentos químicos e/ou térmicos, os quais podem influenciar na atividade catalítica. Ressalta-se que tratamentos muito fortes podem diminuir a sua atividade podendo possivelmente destruir a estrutura cristalina da argila (SILVA, 2008). É importante citar que em poucos casos as argilas são ativas na sua forma natural, necessitando, quase sempre, de tratamentos químicos baseados na sua capacidade de troca iônica. (SILVA, 1998).

Dentre os mais diversos tipos de argilas existentes, encontra-se a vermiculita, composta por argilominerais hidratados de ferro, magnésio e alumínio do grupo das esmectitas, apresenta uma elevada capacidade de troca iônica, semelhante a algumas argilas e as zeólitas, possui um alto poder adsorvente, podendo ser utilizada em processos de remoção de contaminantes orgânicos e nas águas residuais contendo sais dissolvidos (COSTA, 2009).

Desta forma a proposta deste trabalho foi motivada por diversos aspectos, que envolvem desde a seleção da argila, tratamentos químicos, condições reacionais e o desempenho de cada catalisador na reação de transesterificação.

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 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (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 repouso 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 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 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.

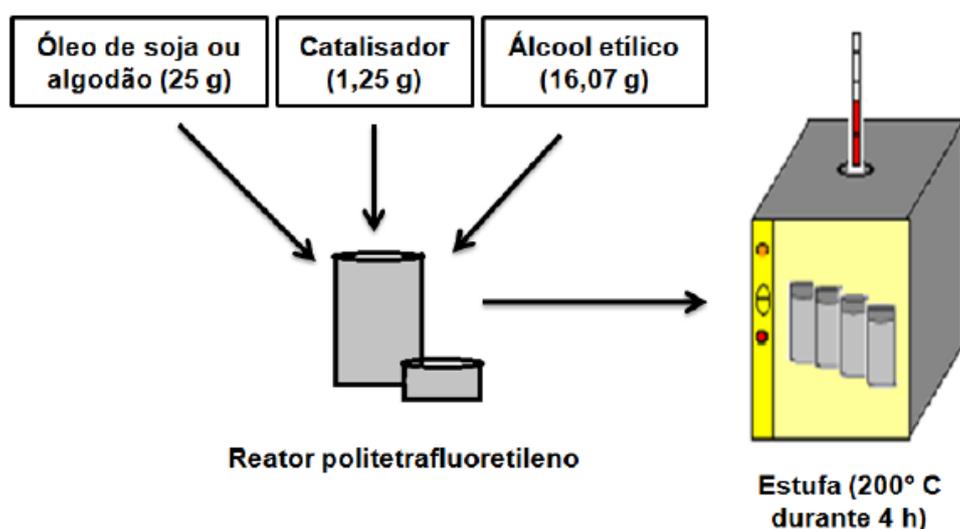
Figura 1: Ilustração do processo de impregnação de metais



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 °C por

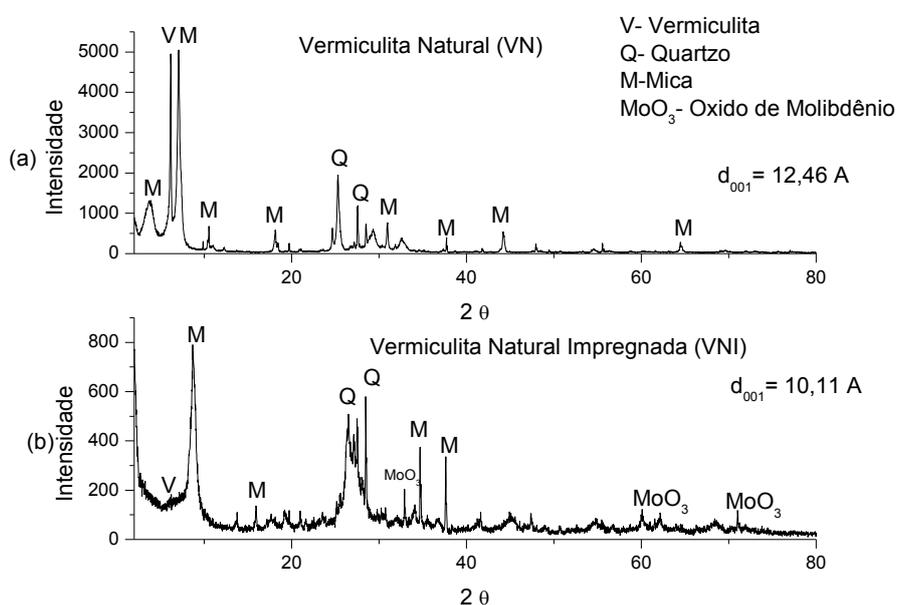
aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água. Em seguida, as amostras foram armazenadas em vidro âmbar e dispostas em local sem umidade e luminosidade protegendo-as de uma possível degradação quando expostas a luz. Após esta etapa, o produto foi submetido às devidas caracterizações de viscosidade 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.



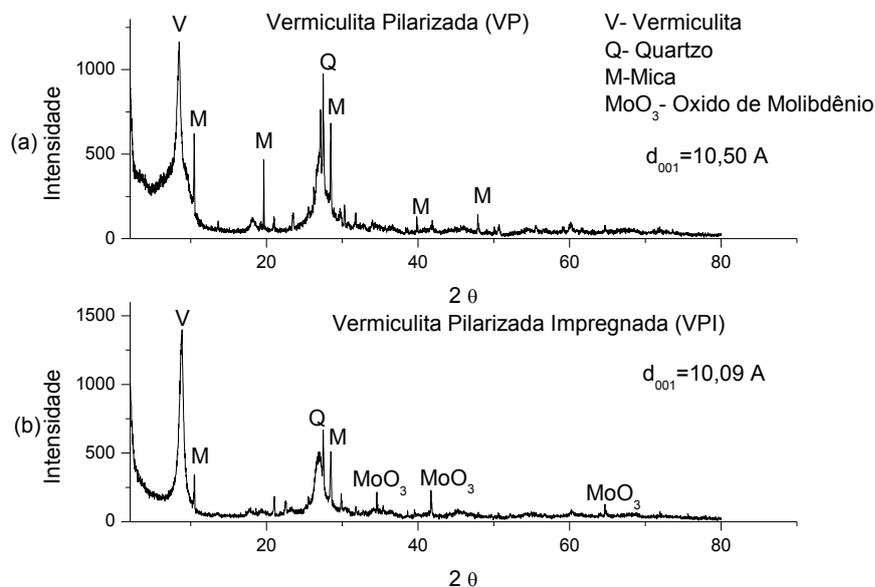
Através destes, foi possível observar a presença de picos referentes às três fases cristalinas: vermiculita, quartzo e mica, caracterizando que a argila em estudo trata-se realmente de uma argila vermiculita. Além das fases identificadas foi possível observar o espaçamento interlamelar da fase vermiculita 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 $12,46 \text{ \AA}$ da argila natural para $10,50 \text{ \AA}$ 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 (MoO_3) 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_2O_3	11,787	9,475	16,676	13,542
CaO	3,866	1,916	2,714	2,705
Fe_2O_3	11,442	10,042	10,645	10,468
K_2O	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_2O_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 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e Fe_2O_3 são óxidos característicos da argila Vermiculita conforme já identificado por Souza Santos em 1975. A presença de Cr_2O_3 e Fe_2O_3 é responsável pela coloração marrom da Vermiculita. Os óxidos de Potássio (K_2O) e Magnésio (MgO) são responsáveis pelos cátions trocáveis de K^+ e Mg^{2+} em posições interlamelares. Os resultados encontrados estão de acordo com os reportados na literatura por Ugarte (2005). A presença do MoO_3

(Tabela 1) na amostra VNI é proveniente do processo de impregnação, provocando uma redução relativa principalmente de SiO_2 e Al_2O_3 .

Na amostra VP ocorreu um aumento na quantidade de Al_2O_3 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 Al_2O_3 , nota-se a presença do MoO_3 , 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.

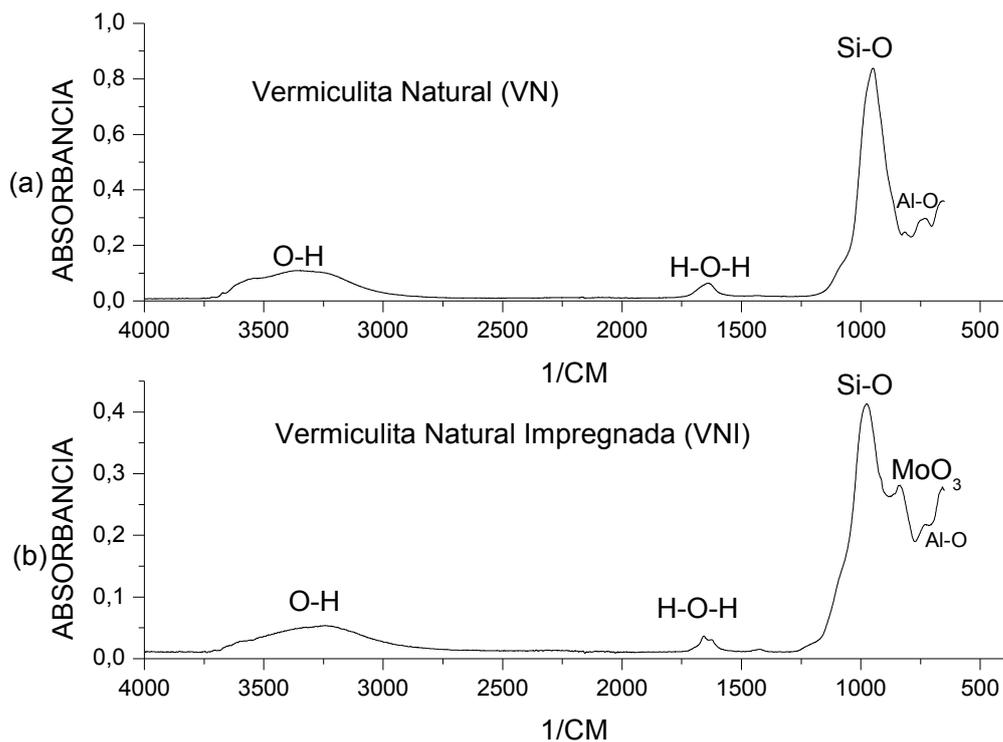
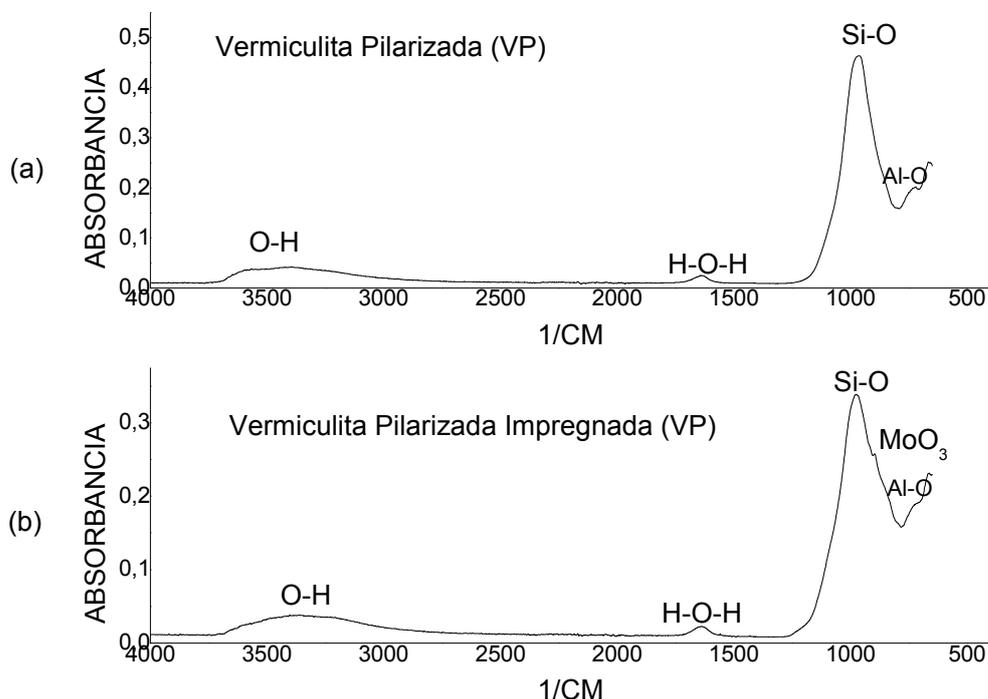


Figura 6: Espectro na região do infravermelho das argilas VP e VPI.



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 algodão.

Tabela 2: Viscosidade e conversão para o óleo de algodão

CATALISADOR	VISCOSIDADE MÉDIA (MM ² /S)	REDUÇÃO DA VISCOSIDADE (%)	CONVERSÃO EM ÉSTER (%)
-------------	---	-------------------------------	------------------------------

Óleo de Algodão	36,13	-----	-----
Prova em Branco	34,10	5,61	3,98
VN	33,51	7,25	8,56
VNI	17,34	52,01	51,75
VP	29,95	17,10	4,37
VPI	17,07	52,75	49,08

Analisando a tabela 2, percebe-se que os catalisadores (VN e VP) apresentaram atividade semelhante ao óleo de algodão com conversões abaixo de 10% e os catalisadores impregnados (VNI e VPI) obtiveram desempenho significativo com conversões 51,75 % e 49,08 %, respectivamente.

O catalisador que apresentou melhor desempenho na reação foi a vermiculita natural impregnada (VNI) apresentando uma conversão de 51,75%. Esse comportamento demonstra que quando submetidos a processos de tratamentos químicos as argilas apresentam melhorias significativas nas suas propriedades catalíticas.

Mesmo havendo uma melhoria das propriedades catalíticas para as amostras impregnadas visualizadas através da redução de viscosidade e conversão, verifica-se que estas ainda não se encontram dentro do padrão estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que estabelece o valor da viscosidade cinemática entre 3,0 – 6,0 mm²/s e uma conversão de 96,8 % em relação ao teor de éster.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Segundo os resultados obtidos, pode-se concluir que:

Os tratamentos químicos modificaram a estrutura e as propriedades dos materiais argilosos;

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 utilizado 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;

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

FROEHNER, S; LEITHOLD, J; JÚNIOR, L. F. L, Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, Curitiba – PR, Outubro, 2007.

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.

CRUZ, R. S; LOBO, I. P; FERREIRA, S. L. C; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

SANTOS, C. P. F; MELO, D. M. A; MELO, M. A. F; SOBRINHO, E. V; Caracterização e usos de argilas Bentonitas e Vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução, *Cerâmica* vol.48 no. 308 São Paulo Oct./Dec. 2002.

SILVA, L. R. D; GARLA, L. C, Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado, *Quim. Nova*, Vol. 2, São Paulo, Julho 1998.

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.

COSTA, G. E. L; NEUMANN, R; Transformação de Vermiculita para biotita, visando melhor refinamento via método de Rietveld para quantificação de fases: estudo de caso com a Vermiculita de Santa Luzia – PB. In XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM – Rio de Janeiro – 2009.

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.

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

SCHWANKE, A.; PERGHER, S. B. C.; PENHA, F. G. Pilarização de Argilas – Estudo da Velocidade de Agitação. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2008.

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.