



BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Renan Pires de Araújo¹; Yasmin Maria da Silva Menezes²; Erivaldo Genuino Lima³;
Adriana Almeida Cutrim⁴

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica –
eng.renanpires@gmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica -
yasminmsmenezes@gmail.com

³ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química -
erigenuino@gmail.com

⁴ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica –
adriana.cutrim@ufcg.edu.com

RESUMO

Devido fortemente à pressão de órgãos ambientais para a redução do uso dos combustíveis fósseis na geração de energia, a quantidade de pesquisas relacionadas ao biodiesel, principalmente no tocante aos insumos e técnicas empregadas para sua geração, tem crescido ano após ano, sendo o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais eficientes no processo de obtenção do biodiesel ponto crítico, visto que a eficiência do processo está intimamente ligada com a interação daqueles materiais com os reagentes empregados. O objetivo principal deste trabalho é analisar o emprego de uma argila bentonítica cálcica, após passar por tratamento de acidificação apenas (amostra A) e em conjunto com uma impregnação de MoO_3 (amostra B), como catalisador na reação de transesterificação, usando como reagentes o óleo de algodão e o álcool etílico e postos em reator batelada durante 4 horas a 200 °C, a fim de obter biodiesel. Para caracterizar as amostras de argila foram empregadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX) e de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), enquanto que para os biodieseis a técnica foi a Cromatografia Gasosa (CG). Os resultados das caracterizações das amostras de argila evidenciaram a efetividade dos tratamentos aplicados e os da cromatografia indicaram que a combinação de tratamentos (acidificação mais impregnação metálica) aprimorou a efetividade catalítica da argila, passando de 34,50 % para 53,11 % a conversão de óleo de algodão em biodiesel durante o processo.

Palavras-chave: Bentonita, biodiesel, acidificação, impregnação metálica.

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis e limpas com capacidade de substituir parcial ou totalmente o uso de combustíveis fósseis na produção de energia e reduzir, conseqüentemente, a emissão de gases poluentes para a atmosfera tem crescido anos após ano, principalmente após a assinatura do

Protocolo de Kyoto, em 1997 [FERRARI *et al.*, 2005; CAMACHO *et al.*, 2005]. Dentre as várias alternativas existentes, o emprego de óleos vegetais é alvo de diversas pesquisas devido ao alto teor energético apresentado [LIMA *et al.*, 2007], porém seu uso direto em motores do ciclo Diesel não é indicado devido a sua alta viscosidade e maior facilidade de ocorrência de combustão incompleta,



promovendo a redução da potência do motor e obstrução dos bicos injetores [TORRES *et al.*, 2006].

Uma forma de contornar o problema da aplicação direta de óleos vegetais em motores é a reação de transesterificação (Figura 1), reação esta que ocorre entre uma fonte de triacilglicerídeos e um álcool de cadeia pequena, gerando um produto com propriedades físico-químicas similares ao diesel de petróleo e cuja aplicação em motores diesel não compromete o desempenho destes [MONTEIRO *et al.*, 2005], denominado biodiesel.

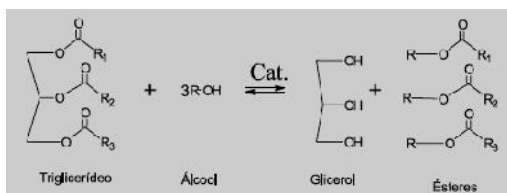


Figura 1: Reação de transesterificação.

Fonte: Lima *et al.* [2007].

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), o biodiesel é um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir das reações de transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, que atenda a especificação da própria agência reguladora. A fonte de gordura para o processo depende da disponibilidade na região e do preço, sendo no Brasil mais comum o emprego de plantas oleaginosas (milho, soja e algodão, por exemplo) e gordura de peixe e de boi [SILVA, 2011b].

Levando em conta o tipo de catalisador empregado, há, industrialmente, duas rotas possíveis: a rota homogênea e a rota heterogênea. Na rota homogênea, a mais empregada, o catalisador, geralmente o KOH ou NaOH, e os reagentes formam uma mistura homogênea, acarretando numa maior eficiência do catalisador. Em contrapartida, este tipo de catalisador

requer que a matéria-prima fonte da gordura esteja dentro de rigorosas especificações de pureza, o que, junto com o demorado tempo para purificação do biodiesel final, eleva seu custo final [VIEIRA, 2011].

A rota heterogênea é caracterizada pelo catalisador e os reagentes formarem uma mistura heterogênea, o que facilita na separação entre catalisador e produto final, possibilitando a recuperação e reutilização daquele. Além disso, a possibilidade do emprego de reagentes com menores rigores de especificações acarreta na redução do custo final do biodiesel. Entre os catalisadores heterogêneos empregados estão as zeólitas, as argilas, as resinas de troca iônica e os óxidos de metais de transição [LISBOA, 2010].

As argilas são materiais naturais, terrosos, que apresentam plasticidade quando umedecidas em águas e grãos com diâmetro em torno de 2 μm [CAVALCANTI *et al.*, 2010]. São formadas por argilominerais, que são minerais que conferem características específicas e são formados basicamente por silicatos de alumínio hidratados além de outros elementos químicos como ferro e magnésio [PEREIRA, 2008].

As argilas bentoníticas são formadas por argilominerais, principalmente do grupo das esmectitas, formados por sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), feldspato, carbonatos e certa quantidade de água. Sua estrutura é formada por lamelas compostas por tetraedros e octaedros na proporção de 2:1 (Figura 2). Apresentam também cátions trocáveis, como Na^+ e Ca^{2+} , que conferem propriedades características das bentonitas, como inchar na presença de água. Outras características são: alta área específica, resistência térmica elevada e alta capacidade de adsorção [PAIVA *et al.*, 2008; SILVA, 2011a].

As argilas na forma natural não possuem propriedades catalíticas ativas, requerendo tratamentos químicos para



melhorar suas propriedades. Dentre os tratamentos existentes, a ativação ácida e a impregnação com óxidos metálicos são muito empregados.

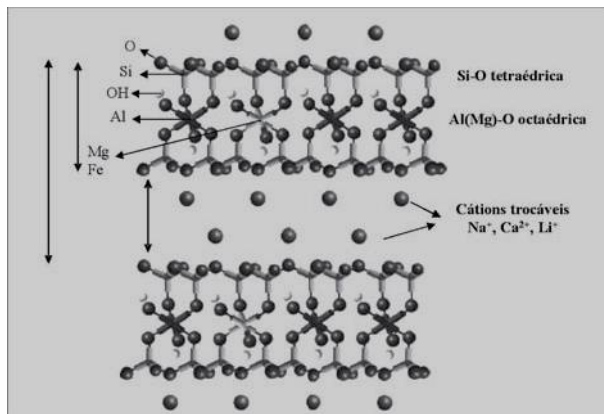


Figura 2: Estrutura das bentonitas.
Fonte: Paiva *et al.* [2008].

A ativação ácida funciona por meio da destruição parcial da estrutura da argila, o que aumenta sua área superficial e cria mesoporos, e da troca dos íons trocáveis presentes na argila por íons hidrônio (H_3O^+), acarretando no aumento da acidez da argila, promovendo uma melhor atuação desta como catalisador [GUERRA, 2006].

No caso do tratamento por impregnação de óxido metálico, a argila passa a funcionar como um suporte, cuja função se resume em permitir o contato entre os reagentes da reação e as fases ativas do catalisador, no caso, o óxido metálico [SILVA, 2011b].

O objetivo principal deste trabalho é analisar o emprego de uma argila bentonítica cálcica, após passar por tratamento de acidificação apenas (amostra A) e em conjunto com uma impregnação de MoO_3 (amostra B), como catalisador na reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel.

2. METODOLOGIA

Neste trabalho, foram empregadas duas amostras de argila bentonítica cálcica: a amostra A (argila tratada com

ácido ou acidificada) e a amostra B (argila acidificada e impregnada com MoO_3). A Figura 3 ilustra as argilas estudadas.

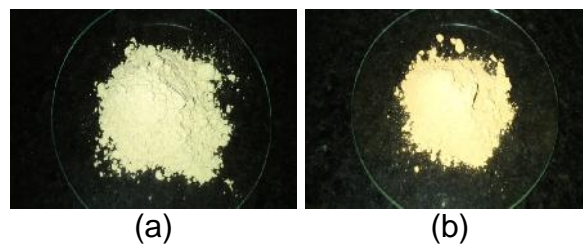


Figura 3: Argilas estudadas: (a) amostra A e (b) amostra B.

A argila acidificada foi fornecida pela empresa Bentonisa – Bentonita do Nordeste S. A., sendo a metodologia do tratamento ácido não relatada. Já a impregnação da bentonita com óxido metálico foi realizada por meio de dispersão física, de acordo com a Figura 4, sendo dispersado cerca de 0,92 g de hepta-molibdato de amônio sobre 10,0 g de argila durante 30 minutos, seguido de calcinação a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas.



Figura 4: Esquema de impregnação da bentonita com MoO_3 .

Fonte: Araújo *et al.*, [2013b].

Para a síntese do biodiesel foram empregados o óleo de algodão (25 g) e o álcool etílico (16,07 g) como reagentes e, como catalisador, a argila (1,25 g). A reação ocorreu em autoclave, no interior de uma estufa, sem agitação e sob aquecimento de $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Após este tempo, a autoclave foi resfriada a temperatura ambiente por 30 minutos, sendo, então, o produto obtido posto em balão de decantação e lavado com água destilada, a fim de separar o glicerol do biodiesel. Em seguida, o biodiesel foi



aquecido a 100 °C, em estufa, por 1 hora, armazenado e encaminhado para análise.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de difração de raios X das amostras A e B estão ilustradas na Figura 5.

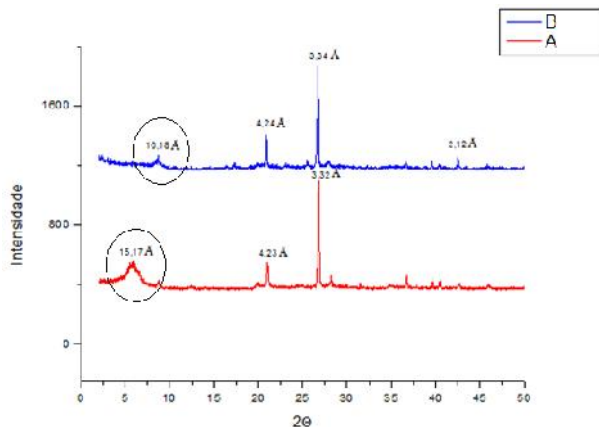


Figura 5: Curvas de difração de raios X das amostras A e B.

De acordo com a Figura 5, percebeu-se a ocorrência da redução do espaçamento basal d_{001} da argila que passou pelo processo de impregnação (B) quando em comparação com a amostra apenas acidificada (A), de 15,17 Å para 10,18 Å, assim como o deslocamento do pico relacionado com a montmorilonita, sendo estes fatos devidos, segundo Araújo *et al.* [2013b], ao tratamento térmico empregado na etapa final do processo de impregnação e ao processo de dispersão física, respectivamente. A efetividade da impregnação pode ser percebida através do pico característico do MoO_3 , próximo a $2\theta = 45^\circ$ e de intensidade igual a 2,12 Å, na curva da amostra B.

Segundo Pereira [2008], a ocorrência, em ambas as amostras, de picos na região de $2\theta = 20^\circ$ com intensidade de 4,2 Å está relacionada com a presença de argilominerais esmectíticos, característicos de bentonitas. Ainda segundo este autor, o pico na região de $2\theta = 27^\circ$ com

intensidade de 3 Å é relacionado com a presença de quartzo na amostra.

Os resultados da análise qualitativa da composição química das amostras de argila estudadas estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Análise qualitativa da composição química das amostras A e B.

	A	B
SiO₂ (%)	65,308	62,253
Al₂O₃ (%)	13,886	13,420
Fe₂O₃ (%)	8,280	8,746
MoO₃ (%)	-	10,561
Outros (%)	12,526	5,020

Através dos dados presentes na Tabela 1, verificou-se a efetividade da impregnação da argila acidificada com o trióxido de molibdênio, ratificando, deste modo, os resultados obtidos através das curvas de difração de raios X, visto sua presença na composição química da amostra B. Além disso, foi possível perceber que o processo de impregnação não alterou significativamente os valores percentuais dos compostos básicos da amostra A (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3).

Os resultados da cromatografia gasosa dos biodieseis obtidos estão apresentados na Tabela 2. Com o intuito de verificar a efetividade da ação catalítica das argilas estudadas, foi produzida uma amostra de biodiesel sem o emprego de catalisador, denominada aqui de amostra em branco.

Tabela 2: Conversão do óleo de algodão em biodiesel.

Catalisador + Óleo de algodão	Conversão (%)
Branco	11,78
Amostra A	34,50
Amostra B	53,11

A partir dos resultados apresentados na Tabela 2, foi possível verificar a efetividade da ação catalítica das argilas empregadas neste estudo, visto que



promoveram aumento na conversão do óleo de algodão em biodiesel (de 11,78%, para a amostra em branco, para 34,50 % e 53,11 %, para a amostra A e para a amostra B, respectivamente).

O aumento na taxa de conversão após a impregnação da amostra com o MoO₃ indica que a combinação de tratamentos químicos para a obtenção de catalisadores a serem empregados na produção de biodiesel mostra-se eficaz [ARAÚJO *et al.*, 2013a].

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, pode-se verificar a possibilidade do emprego da argila bentonítica cálcica como catalisador, assim como suporte, na obtenção de biodiesel via reação de transesterificação, devendo, porém, atentar para o fato de que a taxa de conversão do óleo de algodão em éster é dependente do tratamento químico aplicado à argila. Foi possível verificar que a combinação de tratamentos ácidos e de impregnação metálica promoveu melhor resultado quando em comparação com a adoção apenas do tratamento ácido.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, R. P.; LIMA, E. G.; CUTRIM, A. A. Aplicação da argila verde lodo natural e impregnada com MoO₃ visando a obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de soja. In: **Anais do 7° PDPETRO – Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**. Aracaju – SE, 2013a.

ARAÚJO, R. P.; BARROS, R. G.; SOUZA, A. S.; LIMA, E. G.; CUTRIM, A. A. Aplicação da argila verde lodo acidificada e verde lodo acidificada e impregnada com MoO₃ visando a obtenção de biodiesel via transesterificação do óleo de soja. In: **Anais do 57° Congresso**

Brasileiro de Cerâmica. Natal –RN, 2013b.

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. In: **Anais do 3° PDPETRO – Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**. Salvador – BA, 2005.

CAVALCANTI, J. V. F. L.; MOTTA, M. da; 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.

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.

GUERRA, S. R. **Síntese, caracterização e desempenho de argilas pilarizadas com zircônio na alquilação de benzeno com olefinas**. 2006, 150 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Rio de Janeiro – RJ.

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.

LISBOA, F. S. **Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel**. 2010, 86 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em



Engenharia e Ciência de Materiais.
Curitiba – PR.

Lavras, Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. Lavras – MG.

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.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala
de laboratório, do uso de argilas do
tipo bofe na obtenção de argilas
organofílicas e ativadas**. 2008, 139p.
Tese de Doutorado, Universidade de São
Paulo, Programa de Pós Graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
São Paulo – SP.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estudo
das bentonitas do município de Boa
Vista Estado da Paraíba**. 2011a, 282 p.
Tese de Doutorado, Universidade de São
Paulo, Programa de Pós Graduação em
Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
São Paulo – SP.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores
de NiO e MoO₃, suportados em MCM-
41, na obtenção de biodiesel de óleo de
algodão**. 2011b, 142 p. Tese de
Doutorado, Universidade Federal de
Campina Grande, Programa de Pós-
Graduação em Engenharia de Processos.
Campina Grande – PB.

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). In: **Anais do 6º Encontro de
Energia no Meio Rural**. Campinas – SP,
2006.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via
esterificação de ácidos graxos livres
utilizando catalisadores heterogêneos
ácidos**. 2011, 117 p. Dissertação de
Mestrado, Universidade Federal de