



AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ARGILA VERMICULITA EM REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA E DE ALGODÃO

Adalício Uzêda Antunes Júnior¹, Adeilton Padre de Paz², Erivaldo Genuíno Lima³;
Adriana Almeida Cutrim⁴; Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho⁵

¹ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - adaliciouzeda@hotmail.com

² Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - padredepez@hotmail.com

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

⁴ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica - adriana@dem.ufcg.edu.br

⁵ Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química - wilma@deq.ufcg.edu.br

RESUMO

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando potencial promissor no mundo inteiro. O comportamento físico-químico de materiais argilosos apresenta uma atividade catalítica promissora para a síntese de biodiesel. Este trabalho tem como objetivo testar a argila Vermiculita natural e tratada quimicamente como catalisador na reação de transesterificação dos óleos de soja e algodão visando à obtenção de biodiesel. O catalisador foi submetido ao processo de incorporação MoO₃ pela técnica de dispersão física. Após a preparação dos catalisadores, os mesmos foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Além disso, fez-se análise do produto final reacional para determinação de teor de ésteres e viscosidade cinemática. Em relação ao processo reacional, a argila incorporada com óxido de molibdênio apresentou melhor desempenho que pode ser justificado pela presença do óxido de molibdênio na superfície da argila e pela provável ativação dos sítios ácidos ocorridos durante o tratamento térmico que a mesma foi submetida. Além disso, comparou-se o sistema estático e sistema com agitação no mesmo processo reacional, e verificou-se que a agitação promove melhores resultados para o biodiesel sintetizado em ambas matérias primas utilizadas.

Palavras-chave: Argila Vermiculita, Biodiesel, Catálise Heterogênea.

1. INTRODUÇÃO

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. As argilas são empregadas numa série de produtos, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como

peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, etc. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada [SANTOS et al., 2002].



Existem inúmeras aplicações industriais de catalisadores baseados em argilas. Alguns exemplos de produtos e processos usando argilas que estão protegidos por patentes no Brasil incluem catalisadores para redução do nitrogênio de espécies NOx (indústria automotiva), isomerização de alfaolefinas, fonte para síntese de zeólitas, produção de argila pilarizada, entre outras [NETO e NETO; 2009].

A utilização da Vermiculita como material adsorvente tem-se mostrado promissora, devido às propriedades de troca iônica que esse material possui. Estas são semelhantes às das zeólitas e de algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes derramados em superfícies de águas doce ou salgada. Quando modificada por tratamento químico ou físico a Vermiculita adquire propriedades catalíticas interessantes podendo ser aplicada em reações de produção de biocombustíveis [UGARTE et al., 2004].

Com intuito de melhorar a atividade catalítica das argilas pode-se aumentar a acidez do material através da utilização de dispersão física do trióxido de molibdênio (MoO_3), que é um óxido de um metal de transição, que pode apresentar tanto sítios ácidos de Lewis, quanto de Brønsted, e tal característica permite o uso deste na obtenção de biodiesel. A presença destes sítios ácidos no MoO_3 permite inferir que a adição destes óxidos metálicos a estrutura de um suporte catalítico contribuirá com a eficácia da reação de transesterificação e esterificação de óleos vegetais [REN et al., 2008].

Diante disso, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho catalítico da argila Vermiculita natural e tratada quimicamente como suporte e catalisador na reação de transesterificação dos óleos de soja e algodão. Além disso, comparar o efeito da agitação no processo reacional com óleo de soja e óleo de algodão.

2. METODOLOGIA

A argila Vermiculita utilizada nesse trabalho foi proveniente do Município de Santa Luzia – PB, onde se encontra uma das maiores jazidas de Vermiculita do Brasil. A mesma foi fornecida por pesquisadores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

2.1. Dispersão física de molibdênio

Foi utilizado o método de dispersão física na incorporação do molibdênio sobre a argila. O mesmo foi baseado na metodologia utilizada por Silva [2011].

Os catalisadores obtidos foram impregnados com 7,5 % do óxido de molibdênio, 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.

2.2. Teste catalíticos

Os catalisadores sintetizados 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.

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. Além disso, foi realizado o processo em reator com agitação para comparar a influência deste fator no desempenho da síntese de biodiesel para as mesmas condições do sistema estático.



Após o teste reacional foi realizada a determinação do teor de éster e viscosidade cinemática.

2.3. Caracterizações dos catalisadores

As análises de difração de raios X, pelo método do pó das amostras, foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000.

Para as análises pela técnica de EDX utilizou-se o equipamento Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-720 Shimadzu.

Para a técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) utilizou-se o equipamento Espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369.

Nas análises de MEV das amostras utilizou o aparelho microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550.

2.4. Caracterizações do biodiesel

A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40°C com um tubo capilar de identificação 300.

As análises dos ésteres etílicos foram determinadas por Cromatografia em fase Gasosa. Estas análises foram conduzidas em Cromatógrafo a Gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45µm).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difração de Raios-X

As curvas de difração de Raios X dos catalisadores Vermiculita Natural (VN) e Vermiculita Impregnada (VNI) estão representadas na Figura 1.

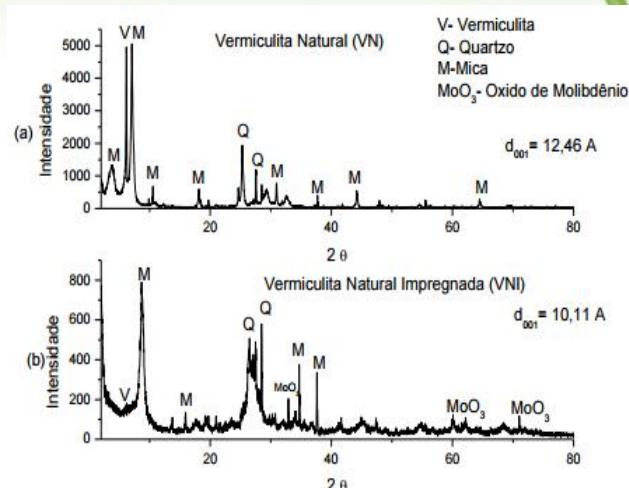


Figura 1: Curvas de difração de raios X das argilas VN e VNI.

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.

Observou-se ainda que houve um deslocamento do pico de reflexão (001) do suporte após etapa de incorporação metálica, de 5,89° para 6,84°. Souza Santos [1992] relata a influência do deslocamento do pico de reflexão com a distância basal quando submetido ao processo de calcinação. Em decorrência do tratamento térmico de calcinação que a argila foi submetida, para fixação do metal, observou-se que houve uma redução do espaçamento basal de 12,46 Å para 10,11 Å na fase Vermiculita.

Para a argila VNI, foi observada uma redução na intensidade dos picos característicos do material quando comparado à argila VN. Adicionalmente, foi verificada a presença de alguns picos próximos à $2\theta = 37^\circ$, 60° e 72° referentes ao óxido de molibdênio presente após a dispersão física do composto metálico.

3.2. Energia Dispersiva de Raios-X

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 | Argila VN | Argila VNI |
|--------------------------------|-----------|------------|
| SiO ₂ | 45,87 % | 35,60 % |
| Al ₂ O ₃ | 11,79 % | 9,48 % |
| CaO | 3,87 % | 1,92 % |
| Fe ₂ O ₃ | 11,44 % | 10,04 % |
| K ₂ O | 5,02 % | 4,86 % |
| MgO | 18,51 % | 16,42 % |
| SO ₃ | 1,12 % | 10,38 % |
| Cr ₂ O ₃ | 0,26 % | 0,14 % |
| MoO ₃ | 0,00 % | 8,57 % |
| Outros | 2,47 % | 3,04 % |

De acordo com Ugarte [2005], a argila Vermiculita proveniente do município de Santa Luzia (PB) tem em destaque a presença dos óxidos de SiO₂ e Al₂O₃ como predominantes na sua composição e estão presentes em estruturas do tipo tetraédricas e octaédricas. Os óxidos Fe₂O₃ e Cr₂O₃ são responsáveis pela coloração marrom da argila. Os óxidos de Potássio (K₂O) e Magnésio (MgO) são responsáveis pelos cátions trocáveis de K⁺ e Mg²⁺ em posições interlamelares.

Na amostra da argila VN, observou-se a presença de SiO₂, Al₂O₃, CaO e Fe₂O₃ são óxidos característicos da argila Vermiculita conforme já identificado por Souza Santos [1992]. Os resultados encontrados estão de acordo com os reportados na literatura por Ugarte [2005].

A presença do MoO₃ na amostra VNI é proveniente do processo de impregnação. Além disso, constatou-se que esta etapa provocou redução dos demais compostos químicos presentes no suporte argiloso VN. O teor de óxido metálico foi superior ao nominal de 7,5%, evidenciando assim que a técnica de dispersão física apresentou limitações para deposição de MoO₃ no suporte argiloso.

Para o catalisador VNI, observou-se um elevado teor de SO₃ e de outros compostos. Os expressivos valores para

esses teores são justificados pela presença de compostos sulfonados e outros componentes no sal que foi utilizado como fonte de molibdênio para o processo de impregnação.

3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier

As bandas espectroscópicas por transformada de Fourier na região do infravermelho da argila Vermiculita nas formas natural (VN), natural impregnada (VNI), podem ser observadas na Figura 2.

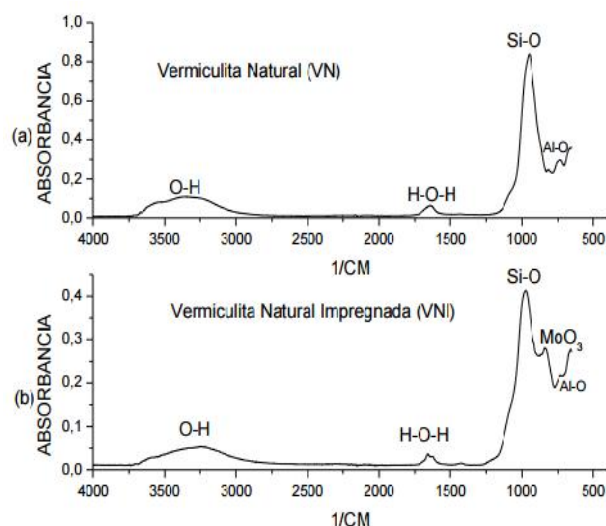


Figura 2: Espectro na região do infravermelho das argilas VN e VNI.

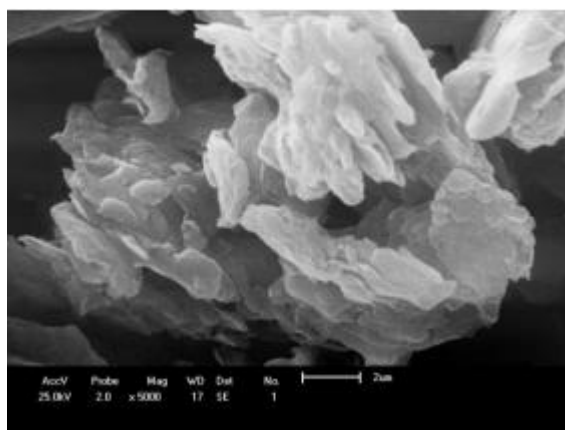
Analisando os espectros para as amostras, verificou-se similaridade em ambas, diferindo apenas na banda de vibração no comprimento de onda de 800 cm⁻¹ correspondendo às ligações do tipo Mo-O referente à etapa de incorporação do óxido metálico.

Nos dois espectros observou-se a presença de hidroxilas (bandas entre 3000-3700 cm⁻¹), água adsorvida (bandas entre 1600-1700 cm⁻¹), assim como as bandas referentes as ligações Si-O (900-1130 cm⁻¹) e das ligações Al-O (700-800 cm⁻¹). Resultados semelhantes foram encontrados em estudos desenvolvidos por Silva [2008] e Marinho [2012].

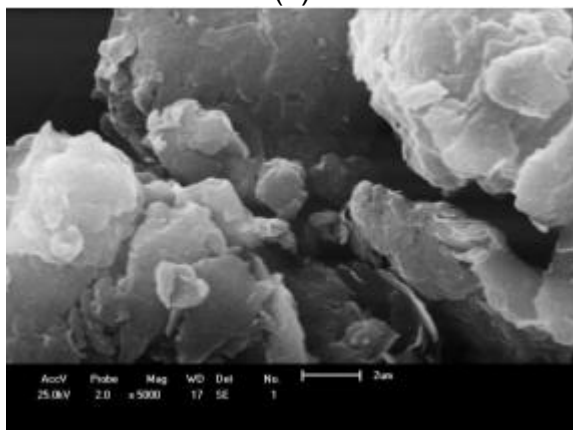


3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nas amostras dos materiais argilosos. As micrografias podem ser visualizadas na Figura 3.



(a)



(b)

Figura 3: Micrografia das argilas (a) VN e (b) VNI com ampliação de 5000X.

Analisando as Figuras 3(a) e 3(b), observou-se uma estrutura lamelar típica do mineral Vermiculita conforme estudos desenvolvidos por Mouzdahir et al., [2009]. Essa morfologia apresentada pela Vermiculita possibilita que outras moléculas se difundam para o seu interior e incorporem em sua estrutura, com grande variedade nos tamanhos das partículas.

Verificou-se também que não houve uma distribuição uniforme das partículas, pois, visualizam-se partículas de diversos tamanhos. Nas amostras argilosas VN e

VNI as partículas variaram com tamanho de 1 μm a 3 μm .

3.5. Reações catalíticas

Após as caracterizações dos materiais argilosos, os mesmos foram testados como catalisadores na reação de transesterificação dos óleos de soja e de algodão. As condições operacionais de reação foram as seguintes: temperatura à 200 °C, percentual de catalisador em relação aos reagentes de 2 % e tempo reacional de 4 horas.

Os resultados obtidos para determinação da viscosidade cinemática e teor de ésteres para o sistema sem agitação seguem expressos na Tabela 2 e Tabela 3 para processo reacional com óleo de soja e óleo de algodão, respectivamente.

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

| Amostra | Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) | Conversão em éster (%) |
|------------|--|------------------------|
| Branco | 32,23 | 3,30 |
| VN | 31,44 | 6,30 |
| VNI | 16,25 | 51,51 |
| ANP (2012) | 3,00-6,00 | > 96,5 |

Tabela 3: Viscosidade e conversão para o biodiesel oriundo de óleo de algodão.

| Amostra | Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) | Conversão em éster (%) |
|------------|--|------------------------|
| Branco | 34,10 | 3,98 |
| VN | 33,51 | 8,56 |
| VNI | 17,34 | 51,75 |
| ANP (2012) | 3,00-6,00 | > 96,5 |

Conforme comprovado em ambas oleaginosas, verificaram-se conversões em éster muito baixas para as argilas naturais com valores inferiores à 10%. Estudos desenvolvidos por Moura et al. [2012], relatam que geralmente os materiais argilosos naturais utilizados na catalise não apresentam propriedades catalíticas significativas.



Ao comparar a atividade catalítica do material argiloso natural nos dois processos reacionais, verificou-se que houve uma pequena elevação em relação ao processo sem catalisador, denominado Branco. Tal fato confirma a atividade catalítica do suporte argiloso, embora com desempenho muito baixo.

No que se refere à atividade catalítica do catalisador, constatou-se que foram obtidos resultados bem melhores do que os verificados para os suportes argilosos para processo reacional com biodiesel de soja e biodiesel de algodão. No entanto, ao analisar os parâmetros padrão exigidos pela ANP [2014], verifica-se que os resultados encontram-se fora do desejado. 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.

Ao verificar as viscosidades cinemáticas, observou-se que a argila natural conseguiu reduzir um pouco em relação aos dois processos sem catalisador. Após a aplicação dos catalisadores argilosos VNI, observou-se redução próxima de 50% em comparação com a situação sem catalisador. Embora tenha ocorrido uma redução expressiva para da viscosidade cinemática para o biodiesel de soja e biodiesel de algodão, estes valores encontram-se muito acima do exigido pela ANP [2014].

Faz-se necessário otimizar as condições de operação do processo reacional para obter resultados melhores nas especificações exigidas pela ANP [2014] para o sistema estático.

Com o intuito de verificar a influência da agitação no processo de síntese de biodiesel, testou-se o catalisador VNI para processo com óleo de soja e óleo de algodão neste novo sistema. A mistura (óleo, álcool e catalisador) foi acondicionada em um reator sob alta pressão em aço 316L modelo ZHM-50ML. Essa mistura foi mantida nas mesmas

condições de síntese do sistema sob agitação de 666 rpm.

No estudo do efeito da agitação do meio reacional, foram utilizadas as mesmas condições de temperatura, percentual de catalisador em relação aos reagentes e tempo reacional. Os resultados dos testes catalíticos com agitação estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Viscosidade e conversão do biodiesel para o sistema com agitação com catalisador VNI.

| Matéria prima | Viscosidade cinemática ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$) | Conversão em éster (%) |
|---------------|--|------------------------|
| Soja | 7,68 | 81,09 |
| Algodão | 9,84 | 79,71 |
| ANP (2012) | 3,00-6,00 | > 96,5 |

Pela análise dos resultados presentes na Tabela 4, observou-se que a agitação do meio reacional influencia consideravelmente na reação de transesterificação e, conseqüentemente, na redução de viscosidade e conversão em éster. Comparando os resultados com as normas exigidas pela ANP [2014], verifica-se uma grande aproximação dos dados com os parâmetros exigidos pela mesma, principalmente em relação à viscosidade cinemática.

Ao analisar a conversão em éster do sistema com agitação, verificou-se que houve um aumento próximo de 60% em relação ao sistema estático nos dois processos reacionais para síntese de biodiesel.

Em relação à viscosidade cinemática, verificou-se que houve uma redução de próximo de 50% do sistema com agitação em relação ao estático nos dois processos reacionais para síntese de biodiesel.

Em estudos realizados por Marinho [2012] foi ressaltado a importância da agitação do sistema para a melhor homogeneização dos produtos reacionais. A agitação do meio reacional proporcionou uma maior dispersão do



catalisador, possibilitando uma maior interação do catalisador com as moléculas do óleo e do álcool.

Ao comparar o desempenho das duas oleaginosas, observaram-se valores bem semelhantes tanto para os parâmetros de viscosidade cinemática e conversão em éster, quanto para os sistemas estático e com agitação. Tal fato contata o potencial de uso do óleo de algodão para produção de biodiesel.

4. CONCLUSÕES

A etapa de incorporação do MoO_3 no catalisador VNI manteve as características de composição química, morfologia, ligações vibracionais e picos de difração de Raios-X da argila Vermiculita.

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

A agitação demonstrou-se ser um parâmetro de grande influência para melhorar desempenho catalítico na síntese de biodiesel.

5. AGRADECIMENTOS

Aos coordenadores dos Laboratórios CERTBIO, LABSMAC, LABNOV, LCM, LACOM, LEEQ e LQB, pelas caracterizações dos catalisadores e do biodiesel concedidas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS, Resolução ANP Nº 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, Disponível em: http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml, Acessado em 29/12/14.

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

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, 2012.

MOUZDAHIR , Y. E. I., ELMCHAOURI, A., MAHBOUB, R. , GIL, A., KORILI, S. A.; **Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment**, Powder Technology , v. 189, p. 2–5, 2009.

NETO, E. T; NETO, A. A. T; **Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado**, Química Nova, v. 33, p. 809-817, 2009.

REN, J.; WANG, A.; LI, X.; CHEN, Y.; LIU, H.; HU, Y., **Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM- 41 and HY zeolite**, Applied Catalysis A: General, v. 344, p. 175-182, 2008.

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, v. 48, p. 178-182, 2002.

SILVA, A. A.; **Novos catalisadores a base de argilas para a produção do Biodiesel**, 2008, 167p., Tese de



Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Pós Graduação em Engenharia de Processos, Campina Grande–PB.

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

SOUZA SANTOS, P; **Ciência e Tecnologia de Argilas**, v. 3, 2^a ed., São Paulo – Brasil, 1992.

UGARTE, J. F. O; MONTE, M. B. M; **Estudo da Vermiculita como adsorvente de óleo e metal passado**, Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia - Rio de Janeiro – 2004.

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.