

UTILIZAÇÃO DE ARGILA QUÍMICAMENTE MODIFICADA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO

J. M. M. HENRIQUE¹, I. L. LUCENA¹ e M. L. P. da SILVA¹

¹ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Agrotecnologia e Ciências Sociais
E-mail para contato: joaomiller@ufersa.edu.br

RESUMO – A gradativa utilização de combustíveis fósseis vem causando um acirramento nas emissões dos gases do efeito estufa, oriundos da sua queima. Logo, os impactos sentidos devido às mudanças climáticas tornam-se notórios. Para solucionar tal problema, o biodiesel se apresenta como um vetor de qualidade ambiental, pois corresponde a um combustível atóxico e biodegradável, além de equacionar questões de âmbito social e econômico. No presente trabalho, adotou-se a reação de esterificação como meio de consecução do biodiesel, sendo empregado o óleo residual de coco como matéria prima, álcool metílico, e a argila chocobofe como catalisador heterogêneo, após ser submetida a um tratamento ácido (H_2SO_4 3 mol/L) e térmico. Foi avaliada a influência de variáveis como temperatura, razão óleo/álcool e quantidade de catalisador na conversão da reação de esterificação via rota metílica, representando um dos principais objetivos do estudo. Para um intervalo de 95% de confiança, todos os fatores e as interações entre si apresentaram influência estatisticamente significativa na resposta (conversão), exceto a interação entre a razão molar óleo/álcool e a quantidade de catalisador. A maior conversão (56,34%) foi alcançada para a combinação da maior temperatura (45 °C), maior razão molar entre os reagentes (6:1) e menor concentração de catalisador (2%) e a menor conversão (16,18%) para a combinação de menor temperatura (25 °C), menor razão molar (2:1) e maior quantidade de catalisador (10%).

1. INTRODUÇÃO

A busca por fontes renováveis de energia representa um fator essencial para garantir o desenvolvimento sustentável, uma vez que a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém de fontes não renováveis. Além disso, a crescente demanda por combustíveis e a preocupação com o meio ambiente justifica o interesse no desenvolvimento de tecnologias referentes à produção de biocombustíveis. Logo, a utilização de biodiesel destaca-se nesse contexto, uma vez que sua utilização proporciona diversos benefícios, como ser biodegradável e atóxico; possuir grande variedade de substratos para sua produção, baixo perfil de emissão de poluentes, entre outros. O mesmo corresponde a uma mistura de ésteres alquilaicos, provenientes de reações como esterificação, transesterificação, pirólise, entre outras (KHALIL, 2006).

Dentre os processos de obtenção do biodiesel, o mais utilizado corresponde à reação de

transesterificação. Entretanto, seu uso acarreta consequências indesejadas ao processo, como formação de sabão e uma difícil separação do meio reacional. Diante disso, a reação de esterificação surge como uma solução para tal problema, pois reage reversivelmente ácidos graxos livres com álcool, obtendo ésteres alquílicos e água a partir de matérias-primas com alto índice de acidez livre (SOLOMONS & FRYHLE, 2002).

Segundo Godinho (2011), a questão dos catalisadores é crucial: eles influenciarão diretamente no maior ou menor grau de poluição na produção do combustível. Por apresentar centros ativos originados pela troca reversível de cátions específicos (SOUZA SANTOS, 1975), baixo custo e uma boa disponibilidade no mercado brasileiro, as argilas tornam-se uma alternativa promissora e viável na catálise de diversas reações e processos químicos. Podem ser usadas no estado natural ou de forma modificada, sendo submetidas a tratamentos que visam à maximização de suas propriedades físicas e químicas, como acidez, área específica e porosidade (SÁ *et al.*, 2011).

Por conseguinte, a utilização da rota de produção de biodiesel com a primazia da catálise heterogênea com argila é uma medida alternativa que fomenta o desenvolvimento regional, a inclusão social e a conservação ambiental (GODINHO, 2011). Nesse aspecto, o objetivo desse trabalho consiste em estudar a produção de biodiesel usando argila chocobofe como catalisador heterogêneo, após ser submetida a um tratamento ácido e térmico, na produção de biodiesel via rota metílica. Além disso, estudou-se a influência das principais variáveis que interferem na reação de esterificação de ácidos graxos (concentração do catalisador, razão molar dos reagentes, temperatura), de forma otimizar as condições de operação e maximizar a produção do biodiesel.

2. METODOLOGIA

2.1. Tratamento ácido e térmico da argila

O procedimento empregado para obtenção da argila com maior acidez e tamanho de poros foi realizado empregando 30 g de argila chocobofe e 300 mL de ácido sulfúrico 3 M. A solução obtida é então conduzida a uma estufa com circulação de ar do modelo TE-394/I da marca TECNAL por um período de 3 horas, sob uma temperatura de 80 °C. Após esse tempo, a argila é filtrada, seca em estufa a 60 °C, moída e peneirada até apresentar uma granulação muito fina, com aspecto de pó.

2.2 Caracterização da argila chocobofe

Após o tratamento ácido e térmico, a argila chocobofe foi caracterizada utilizando-se os seguintes métodos: difração de raios-X (DRX) e análise química por espectrometria de raios-X por energia dispersiva (EDX). A caracterização permite avaliar se houve destruição da estrutura cristalina da argila, o que inviabilizaria sua utilização como catalisador bem como avaliar a impregnação do ácido sulfúrico em seus poros.

Em relação à difração de raios-X, realizou-se a técnica em foco através do método do pó, usando um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação CuK α ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$) obtida por 40 kV em corrente de filamento de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000

s, com velocidade de varredura de $2^\circ(2\theta)$ percorrido de 3 a 50° .

Para identificar e mensurar a composição química global da argila empregou-se a análise química por espectrometria de raios-X por energia dispersiva, sendo utilizado o espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX 820.

2.3. Caracterização do óleo de coco residual e do biodiesel

Índice de acidez: Para o acompanhamento do progresso da reação de esterificação e a caracterização dos ácidos graxos e do biodiesel obtido ao longo do trabalho foi empregado a metodologia para determinação do índice de acidez, sugerida pela American Oil Chemists Society (A.O.C.S.) através do método oficial Cd 3d-63.

Reação de esterificação do óleo de coco residual: Utilizou-se como fonte de ácidos graxos 10 g óleo de coco residual, sendo a argila chocobofe empregada como catalisador nas reações depois de submetida a um tratamento ácido e térmico. As reações foram conduzidas em um agitador orbital da marca TECNAL, modelo TE-420, sob velocidade de agitação de 200 rpm por um período de 6 horas. Após o tempo de reação, o volume final foi filtrado para que fosse retirado o catalisador e ocorresse a separação. A conversão foi calculada determinado o índice de acidez da fase éster através do método Cd 3d-63.

2.4. Planejamento Experimental

Muitas variáveis interferem na conversão e na velocidade de reação de esterificação de ácidos graxos, sendo as principais: concentração de catalisador, temperatura e razão molar álcool/ácido graxo (RONNBACK *et al.*, 1997). A velocidade de agitação do processo também é importante, uma vez que é indicado valores entre 100 a 600 rpm (ZHENG *et al.*, 2006). Na esterificação de ácido oleico puro e metanol, Jeenpadiphat e Tungasmita (2013a) alcançaram 99% de conversão ao utilizar uma razão molar metanol/ácido oleico de 9:1, 60 °C e 10% de catalisador por um período de 3 h. Já na esterificação do RPO (mistura de 85% de óleo refinado de palma e 15% de ácido oleico) e metanol, uma conversão de 99% foi obtida para as seguintes condições experimentais: razão molar metanol/RPO de 23:1, 60 °C e 10% de catalisador durante um período de 1 h (JEENPADIPHAT E TUNGASMITA, 2013b).

Convencionalmente, nesse tipo de reação são aplicadas altas concentrações de álcool no meio reacional de forma a promover o equilíbrio para a formação dos produtos. Entretanto, no presente trabalho, justifica-se a utilização de uma baixa faixa de razão molar com o intuito de apreciar sensivelmente a influência da quantidade de catalisador na conversão da reação. A faixa de temperatura estudada foi definida em função da temperatura de ebulição do metanol. Quanto à quantidade de catalisador, deve-se verificar o tamanho da cadeia hidrocarbonada do ácido graxo empregado devido esta tornar-se uma barreira de acesso aos sítios catalíticos, influenciando diretamente na quantidade de catalisador utilizado (REZENDE, 2006).

O planejamento experimental adotado foi o planejamento fatorial, envolvendo três variáveis em

dois níveis cada. Todos os ensaios foram realizados de maneira aleatória com triplicata no ponto central, totalizando assim 11 experimentos utilizando a argila modificada como catalisador. Na Tabela 1, verifica-se a faixa de valores assumidos e a codificação para os níveis dos fatores.

Tabela 1 – Condições experimentais

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Concentração do catalisador (%)	2	6	10
Temperatura (°C)	25	35	45
Razão molar (álcool:ácido oléico)	2:1	4:1	6:1

O tratamento estatístico dos experimentos foi possível através do programa STATISTICA versão7. Para verificar a relevância das variáveis no resultado final (conversão) utilizou-se o teste p.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em análise ao difratograma de raios-X da argila chocobofe natural, mostrada na Figura 1a, há presença dos picos característicos dos argilominerais do tipo esmectíticos em 2θ aproximadamente igual a 5° , bem como a presença dos picos característicos do quartzo, em 2θ entre 20° e 25° . Por sua vez, observa-se no Figura 1b o difratograma da argila chocobofe tratada com H_2SO_4 , verificou-se uma destruição parcial do material em função do deslocamento e da diminuição do pico característico da argila, indicando que o tratamento foi severo, prejudicando sua estrutura, porém sem destruí-la totalmente.

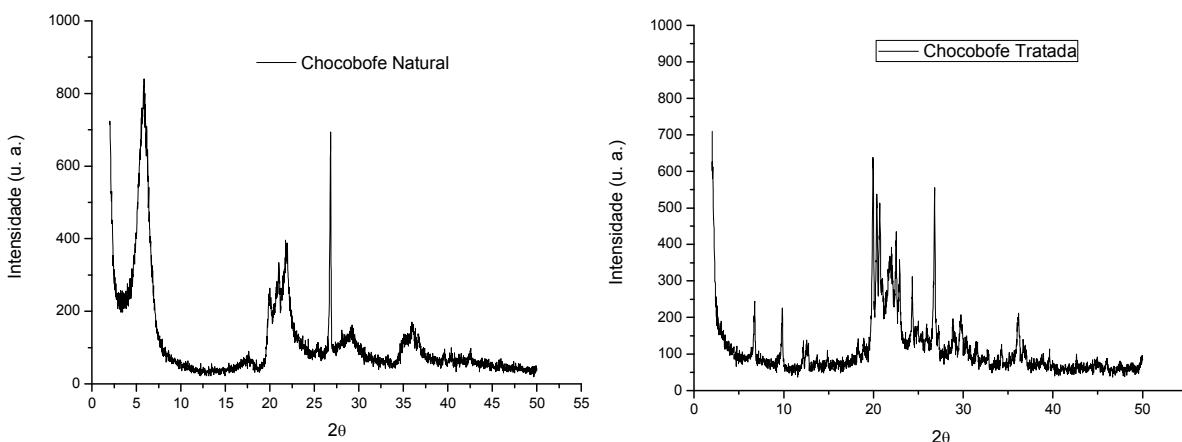


Figura 1 – Difratogramas de raios-X. a) Argila chocobofe natural b) Argila chocobofe tratada

Após a aplicação do método de EDX, por varredura, a composição química da argila chocobofe tratada indicou majoritariamente as presenças silício (Si) e ferro (Fe), principais constituintes do

material argiloso. Percebeu-se uma alta quantidade de enxofre na composição da argila, comprovando a impregnação do ácido sulfúrico nos poros da mesma e ainda a presença de titânio (Ti), cálcio (Ca), potássio (K), vanádio (V) e cobre (Cu).

Os resultados obtidos ao empregar o planejamento experimental 2^3 completo, com triplicata no ponto central, para avaliar a reação de esterificação via catálise heterogênea podem ser observados na Tabela 2, sendo as maiores conversões alcançadas nos ensaios 3, 5, 9, 10 e 11. Sendo conhecidos os valores da resposta, pode-se inferir uma análise estatística acerca da influência das variáveis sobre a conversão das reações de esterificação em um intervalo de 95% de confiança.

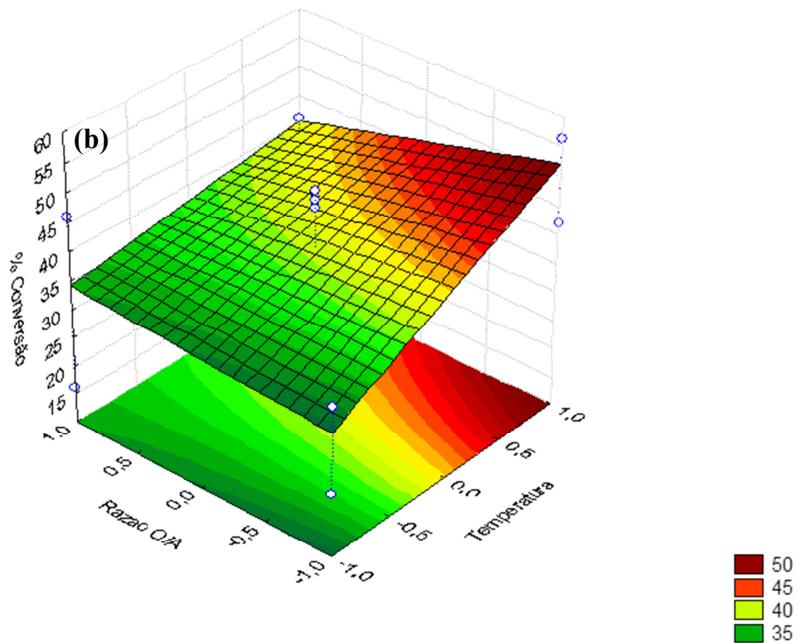
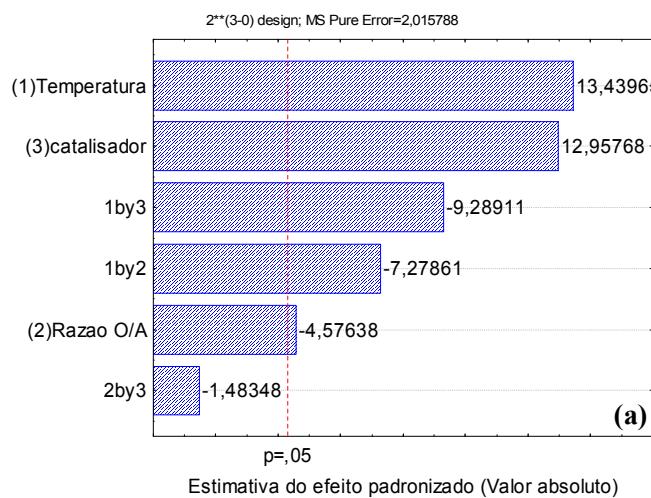
Tabela 2 – Matriz do planejamento experimental descodificada com os resultados de conversões da reação de esterificação via catálise heterogênea

Ensaio experimental	Variáveis			
	Temperatura (°C)	Razão Molar (álcool:ácido oleico)	Concentração do catalisador (%)	Conversão (%)
1	45	6:1	10	33,88
2	45	2:1	10	40,76
3	45	6:1	2	56,34
4	45	2:1	2	42,10
5	25	6:1	10	46,09
6	25	2:1	10	16,18
7	25	6:1	2	35,80
8	25	2:1	2	21,05
9 c	35	4:1	6	46,11
10 c	35	4:1	6	47,52
11 c	35	4:1	6	48,95

Observando o Gráfico de Pareto (Figura 2a), na faixa estudada para as variáveis temperatura, razão óleo/álcool e quantidade de catalisador, os efeitos desses fatores são significativos estatisticamente ao nível de 95% de confiança, bem como para a interação entre a temperatura e a razão óleo/álcool e a interação entre a temperatura e a quantidade de catalisador. Já a interação entre as variáveis razão óleo/álcool e quantidade de catalisador não apresentou influência significativa na reação de esterificação estudada.

Na Figura 2b, observa-se a superfície de resposta para a conversão em função da razão óleo/álcool e da temperatura. Independente da faixa de razão O/A escolhida, percebe-se que não há influência considerável na resposta. Porém, ao sair do nível mais baixo de temperatura (25 °C) para o nível mais alto (45 °C), um aumento na resposta é percebido, ou seja, quanto maior a temperatura, maior será a conversão. Já a Figura 2c denota a superfície de resposta para conversão em função da temperatura e a quantidade de catalisador utilizada. Para ambos os fatores, ao sair do nível inferior

para o nível superior, percebe-se gradativamente uma significativa variação na resposta, apontando que a conversão máxima é atingida quando se utiliza os limites superiores da faixa estudada para a temperatura e a quantidade de catalisador. Por fim, a Figura 2d mostra a superfície de resposta para conversão em função da quantidade de catalisador utilizada e a razão óleo/álcool. Analisando primeiramente a quantidade de catalisador, percebe-se um aumento na conversão quando há mudança do nível inferior (2%) para o nível superior (10%). Entretanto, a resposta não é favorecida quando ocorre uma variação nos níveis da razão óleo/álcool, de acordo com o gráfico de Pareto.



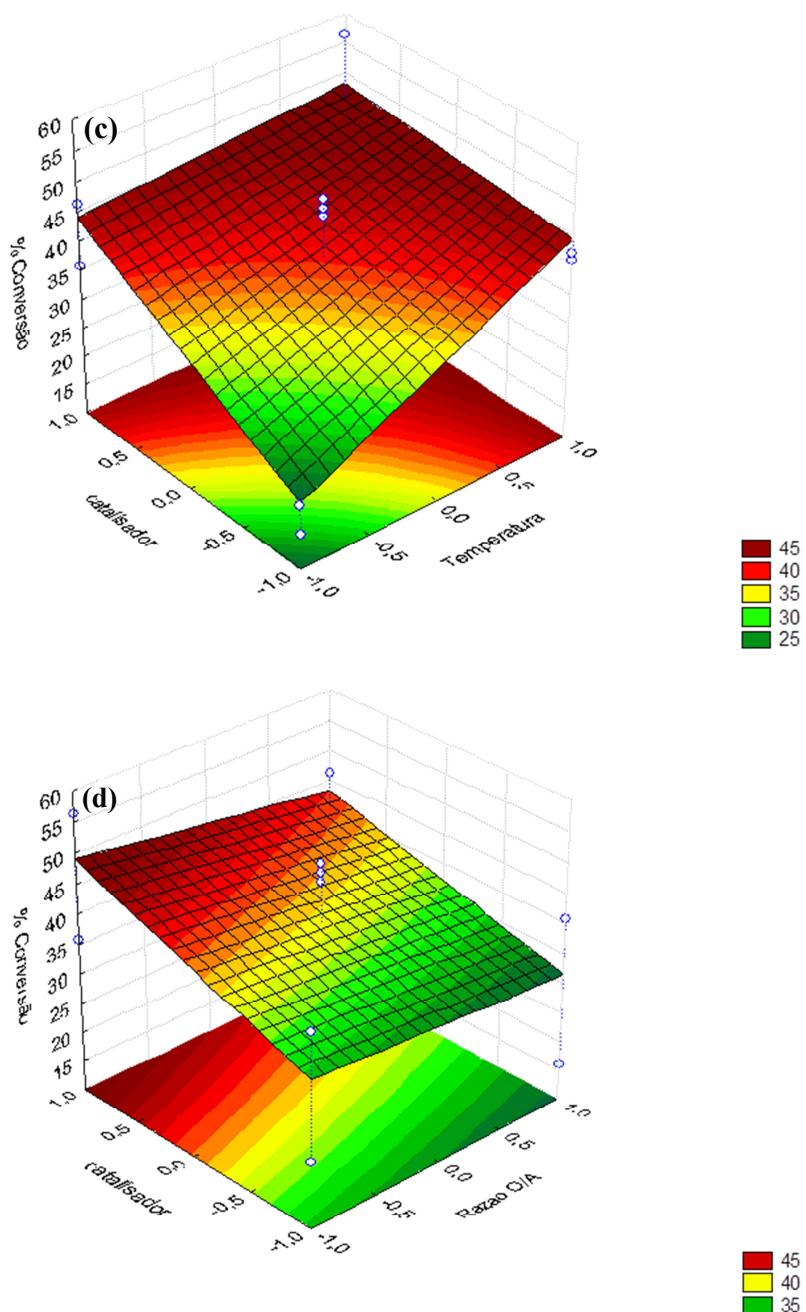


Figura 2 – Tratamento estatístico dos dados. a) Gráfico de Pareto. b) Superfície de resposta em função da razão O/A e temperatura. c) Superfície de resposta em função da concentração de catalisador e temperatura. d) Superfície de resposta em função da concentração de catalisador e razão O/A

4. CONCLUSÃO

O estudo da influência das variáveis mostrou que todos os fatores e as interações entre os

mesmos apresentaram influência estatística na conversão das reações para um intervalo de 95% de confiança, exceto a interação razão O/A e quantidade de catalisador. O ensaio experimental que apresentou a maior conversão para as reações de esterificação foi a combinação entre os seguintes fatores: temperatura a 45 °C (nível superior), razão molar óleo/água (6:1) e quantidade de catalisador a 2% (nível inferior), alcançando uma conversão de aproximadamente 56%. Por se tratar de estudos pre-eliminares para obtenção das melhores condições operacionais da reação não foi avaliada a atividade do catalisador reutilizado, estes testes serão realizados em experimentos futuros, utilizando as condições obtidas com este estudo.

5. REFERÊNCIAS

GODINHO, H. T. N. A efetivação do princípio do desenvolvimento sustentável na sociedade de risco: uma análise sob a perspectiva da produção de biodiesel. Fórum de direito urbano e ambiental. Belo Horizonte: Ed. Fórum, ano 10, nº 60, nov/dez 2011.

JEENPADIPHAT, S.; TUNGASMITA, D. N. Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over an acid-activated bentonite catalyst. *Applied Clay Science*, v. 87, p. 272-277, (2013a)

JEENPADIPHAT, S.; TUNGASMITA, D. N., Acid-activated pillar bentonite as a novel catalyst for the esterification of high FFA oil. *Powder Technology* v. 237, p. 634-640 (2013b)

KHALIL, C. N. As tecnologias de produção de biodiesel; In: O futuro da indústria: biodiesel (coletânea de artigos), Brasília: MDIC-STI/IEL, p. 83-90, 2006.

REZENDE, M. J. C. Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2006.

RONNBACK, R.; SALMI, T.; VUORI, A.; HAARIO, H.; LEHTONEN, J.; SUNDQVIST, A.; TIRRONEN, E. Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 52, p. 3369-3381, 1997.

SÁ, N. P.; CUTRIM, A. A.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. NASCIMENTO, J. D. S. S.; CARVALHO, M. W. N. C.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Avaliação qualitativa de sistemas de produção de biodiesel de soja via rota etílica utilizando argilas bentoníticas. 6º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Florianópolis – SC, 2011.

SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. Química orgânica. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, Vol 2, p. 85 -100, 2002.

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de argilas. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 2, 1975.

ZHENG, S.; KATES, M.; DUBÉ, M.A.; McLEAN, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 30, p. 267-272, 2006.