

# USO DE ARGILA ATIVADA COMO CATALISADOR EM REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

## USE OF ACTIVATED CLAY AS CATALYST IN ESTERIFICATION REACTION

### **PALLOMA MARTINS DUARTE**

Graduanda em Engenharia Química. Unidade Acadêmica de Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande.  
E-mail: palloma.martins19@hotmail.com

### **ADALÍCIO UZÊDA ANTUNES JÚNIOR**

Mestrando em Engenharia Química. Unidade Acadêmica de Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande.  
E-mail: adaliciouzeda@gmail.com

### **HENRYLI ALECRIM SOBREIRA**

Graduando em Engenharia Química. Unidade Acadêmica de Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande.  
E-mail: henrylisobreira@hotmail.com

### **MARIA WILMA NUNES CORDEIRO CARVALHO**

Doutora em Engenharia Química (UFSCAR). Unidade Acadêmica de Engenharia Química. Professora na Universidade Federal de Campina Grande. E-mail: wilma.carvalho@ufcg.edu.br

### **KLEBERSON RICARDO DE OLIVEIRA PEREIRA**

Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais. Pesquisador na Universidade Federal de Campina Grande. E-mail: kleberstonric@gmail.com

**Envio em:** Abril de 2016  
**Aceite em:** Maio de 2016

## RESUMO

O biodiesel apresenta-se como uma promissora alternativa entre as fontes de energia renováveis e destaca-se pelas diversas vantagens frente aos combustíveis fósseis. Com intuito de viabilizar a produção do biocombustível, surgem pesquisas em busca de novos materiais catalíticos a serem utilizados no processo reacional. Este trabalho visa desenvolver catalisadores a partir de argila ativada, na presença de ácidos inorgânicos, para uso na obtenção de biodiesel. A ativação foi realizada com ácidos clorídrico e sulfúrico sob diferentes condições de tempo (1 h, 2 h e 3 h). Utilizou-se a rota etílica para o processo reacional e foi avaliado o catalisador com melhor desempenho, e a partir deste aplicou-se planejamento experimental para analisar a influência das variáveis temperatura, razão molar óleo: álcool e quantidade de catalisador na conversão da reação. Verificou-se que a ativação ácida nas condições utilizadas manteve a estrutura da argila e que a amostra ativada com ácido sulfúrico com tempo de 3h apresentou melhor desempenho. No planejamento experimental verificou-se que a temperatura foi a variável de maior influência e que a conversão máxima obtida foi de 71 %.

**Palavras-chave:** Argila. Bentonite. Ativação ácida. Biodiesel.

## ABSTRACT

*Biodiesel appears as a promising alternative among renewable energy sources and stands out for several advantages over fossil fuels. In order to enable the production of biofuel, arise research looking for new catalytic materials to be used in the reaction process. This paper aims to develop catalysts from activated clay, in the presence of inorganic acids, for use in the biodiesel production. Activation has been performed with hydrochloric and sulfuric acids under different conditions of time (1 h, 2 h and 3 h). It was used the ethyl route for the reaction process and it has been examined the catalyst with the best performance, and applied experimental design to analyze the influence of the temperature, molar ratio of oil: alcohol and amount of catalyst variables in the reaction conversion. It was found that the acid activation under the conditions used promoted maintenance of the clay structure and the sample activated with sulfuric acid by 3 h showed the best response. In the experimental design, it was found that the temperature has the biggest influence variable and the maximum conversion obtained was 71%.*

**Keywords:** Clay. Bentonite. Acid activation. Biodiesel.

## 1 - INTRODUÇÃO

Intensificaram-se os estudos sobre a utilização de fontes de energia renováveis que venham a contribuir para a sustentabilidade e substituição das reservas esgotáveis de combustíveis fósseis. Dentre elas, o biodiesel se destaca por apresentar-se como potencial promissor em relação aos combustíveis de origem fóssil (BASHA et al., 2009; FAUZI et al., 2014).

A maior parte do biodiesel produzido no Brasil é sintetizado por meio de rota homogênea, aplicando-se catalisadores alcalinos. No entanto, esse processo tem algumas desvantagens, tais como: geração de sabão ao final da reação, dificuldade de remoção dos catalisadores e a impossibilidade de reuso e geração de grande quantidade de rejeito (VICENTE et al., 2004; FUKUDA et al., 2001).

Como alternativa para minimizar estes problemas, há o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel. Dentre as vantagens da rota heterogênea, pode-se destacar: facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional; recuperação do catalisador, reutilização do catalisador heterogêneo e o fato de não produzir sabão. Em relação a catalisadores heterogêneos, as argilas merecem destaque por serem encontradas com facilidade na natureza, produto pouco oneroso, facilidade de recuperação e reutilização, serem facilmente manipuláveis, dentre outras características.

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. As argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, constituídos por folhas contínuas de tetraedros de SiO<sub>4</sub> ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (GRIM, 1968; SANTOS, 1975).

A estrutura cristalina original dos argilominerais pode ser alterada de forma controlada através de diversos tratamentos. Dentre os mais utilizados tem-se o tratamento com ácidos inorgânicos. Ativação ácida é um tratamento químico dado a alguns tipos de argilas e é considerado um dos processos mais efetivos para produzir materiais ativos para adsorção e catálise (RODRIGUES et al., 2006). Este tratamento provoca as seguintes mudanças morfológicas na estrutura cristalina das argilas: os extremos e as arestas das camadas 2:1 lamelares dos cristais desorientam-se, separam-se e ficam como em um leque aberto; entretanto, o centro do cristal não se altera e mantém a distância interplanar original. Os cátions trocáveis originais são substituídos por Al<sup>3+</sup> e H<sup>+</sup> hidratados, além disso, há o aumento da área superficial dos poros e também do volume interno

deles, deixando-os mais acessíveis a líquidos e gases (COELHO et al., 2007).

A maioria dos trabalhos da literatura utiliza Esmectita ativada com ácido clorídrico ou sulfúrico. As variáveis envolvidas no tratamento geralmente são: tipo e concentração do ácido utilizado, tempo e temperatura nas etapas de tratamento secagem do catalisador (DIDI, et al., 2009; FOLETTO et al., 2013; D'AMICO et al., 2014; PAWAR et al., 2016).

Portanto, a proposta deste estudo foi desenvolver catalisadores a base de argila natural tratada com ácidos inorgânicos e utilizá-los como catalisador em reação de esterificação. Adicionalmente, fez-se a avaliação dos catalisadores utilizados no processo de síntese de biodiesel e a partir do melhor desempenho dentre os materiais, aplicou-se planejamento experimental avaliando a temperatura, razão molar óleo: álcool e percentual de catalisador no processo reacional.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 ATIVAÇÃO ÁCIDA

A argila utilizada neste trabalho é oriunda da cidade de Boa Vista – PB e foi ativada quimicamente para uso como catalisador em reação de esterificação. A metodologia de ativação foi baseada nos estudos desenvolvidos por Pereira (2008) e efetuada com os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Inicialmente procedeu-se a mistura de 10 g material argiloso e 100 mL de solução ácida com concentração de 6 mol.L<sup>-1</sup>. Após esta etapa, a mistura foi colocada em estufa a 90 °C em tempos de 1 hora, 2 horas e 3 horas. Após o período as amostras foram filtradas à vácuo e lavadas com água destilada. O material obtido foi seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Ao fim, os materiais foram desagregados manualmente em almofariz e peneirados em peneira com abertura 0,075 mm (200 mesh) e caracterizados por difração de Raios-X, utilizando-se difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação CuK $\alpha$  e varredura 2 $\theta$  de 2 a 30°, tensão de 40 KV e corrente de 30 mA.

### 2.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

A reação foi conduzida de acordo com metodologia de Cardoso (2008) e Chung e Park (2009), a qual faz uso de uma mistura de ácido oleico e óleo de soja, através da rota etílica.

Utilizou-se autoclaves como reatores para o processo reacional, que ainda se caracteriza por ser estático e de pressão autógena. Houve, inicialmente, a mistura dos reagentes (fonte oleaginosa, álcool e catalisador), e, após agitação, as autoclaves foram colocadas em estufa

à temperatura de 180 °C por 3 horas. Após o término da reação, as autoclaves foram retiradas e fez-se a separação dos produtos gerados por decantação.

Com o intuito de avaliar a conversão em biodiesel,

$$Conv (\%) = \left[ \frac{IA_i - IA_f}{IA_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

Em que:  $IA_i$  – índice de acidez inicial;  $IA_f$  - índice de acidez final e Conv - percentual de conversão em biodiesel.

## 2.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Após a realização da reação de esterificação foi selecionada aquela amostra com melhor desempenho no processo. Posteriormente, utilizou-se um planejamento experimental  $2^3$  com delineamento composto central rotacional com três variáveis de entrada: temperatura, razão molar óleo: álcool e percentual de catalisador. No

calculou-se este valor de acordo com a Equação 1 proposta por Marchetti e Errazu (2008). Para a determinação do índice de acidez utilizou-se metodologia proposta por Brasil (2005).

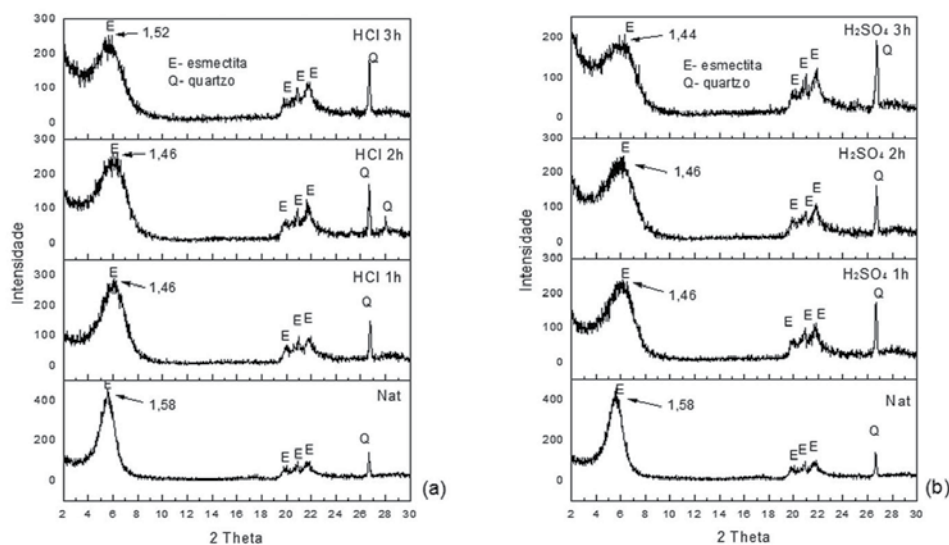
total, foram realizados 11 ensaios, sendo 8 experimentos e 3 pontos centrais.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA NATURAL E ATIVADA

Nas Figuras 1(a) e 1(b) são apresentadas as curvas de difração de Raios-X da argila natural e ativadas com os ácidos clorídrico e ácido sulfúrico com tempos de 1 h, 2 h e 3 h.

**Figura 1** – Curvas de difração de Raios-X da argila natural e ativada com ácido clorídrico (a) e com ácido sulfúrico (b).



Observando-se as curvas de difração apresentadas na Figura 1, verifica-se que as amostras tratadas não apresentaram diferenças significativas em relação à argila natural, tanto para as ativadas com HCl como  $H_2SO_4$ , mantendo-se os picos característicos da esmectita.

Verifica-se que todas as amostras apresentam picos correspondentes à distância interlamelar ( $d_{001}$ ) a aproximadamente 1,4 nm. Ainda há a presença de outros picos referentes ao argilomineral esmectítico nas faixas de  $2\theta$  (20-23) e referentes ao quartzo nas faixas de  $2\theta$  (26-28). De acordo com Santos (1975), os picos identificados nas curvas de difração de Raios-X são referentes à esmectita.

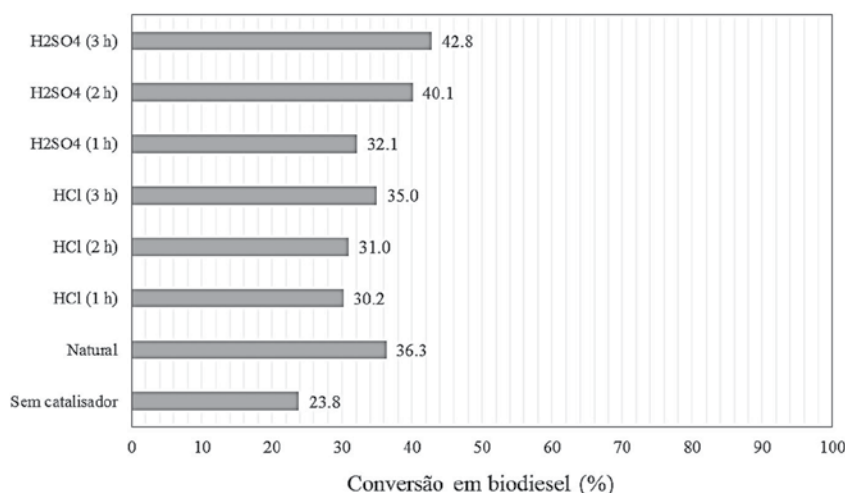
A amostra natural apresentou  $d_{001}$  de 1,58 nm, segundo Gomes (1988), este pico é característico do argilomineral esmectítico e se encontra dentro da faixa apresentada por estes argilominerais. Em relação as amostras ativadas, tanto com ácido clorídrico quanto sulfúrico, e independente do tempo utilizado para ativação, a  $d_{001}$  nestas apresentou valores próximos ao da argila natural, o que indica que o tratamento não causou danos substanciais a estrutura da amostra, pois de acordo com Valenzuela-Díaz e Santos (2001), caso o tratamento fosse severo, a intensidade do pico característico diminui, fato provocado pela alteração da estrutura cristalina e segui-

do pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas.

Seguem apresentados, na Figura 2, os resultados referentes à avaliação da conversão em biodiesel para todos os materiais sintetizados. Percebe-se que o melhor

desempenho foi atribuído à amostra de argila acidificada com ácido sulfúrico e com maior tempo de exposição. Este material foi o catalisador selecionado para aplicação do planejamento experimental.

**Figura 2** – Desempenho dos catalisadores no processo reacional para conversão em biodiesel.



Além disso, verifica-se que a não utilização de catalisador já é capaz de produzir biodiesel devido à acidez conferida nos reagentes, embora com conversões baixas. A argila natural apresentou resultados melhores do que todas as amostras acidificadas com ácido clorídrico, demonstrando assim que o uso deste ácido não se mostrou eficiente neste processo reacional. Adicionalmente, à medida que se elevou o tempo de exposição à acidificação, melhor desempenho foi obtido.

### 3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Na Tabela 1 são apresentados os níveis para cada variável avaliada e resultados de conversão obtidos na reação de esterificação conforme o planejamento fatorial  $2^3$  para o catalisador argiloso acidificado com ácido sulfúrico com tempo de 3 horas.

**Tabela 1** – Resultados de conversão obtidos na reação de esterificação.

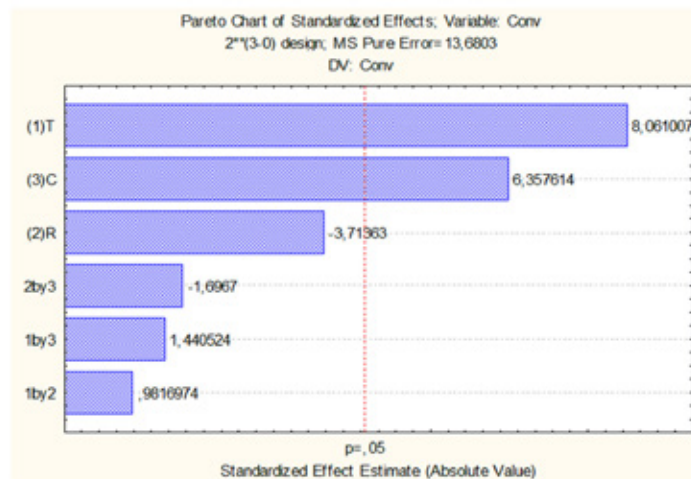
Experimento	Temperatura (°C)	Razão molar óleo: álcool	Catalisador (%)	Conversão (%)
1	140	3,0	1	31,33
2	140	3,0	3	52,87
3	140	9,0	1	27,73
4	140	9,0	3	31,91
5	180	3,0	1	50,32
6	180	3,0	3	70,91
7	180	9,0	1	43,37
8	180	9,0	3	63,57
9	160	6,0	2	40,40
10	160	6,0	2	42,53
11	160	6,0	2	41,60

Destaca-se que a maior conversão, valor aproximado de 71 %, foi obtida para maiores níveis de temperatura reacional e percentual de catalisador e menor nível para a razão óleo: álcool. Além disso, conversões próximas a 41 % foram obtidas para os testes reacionais nos pontos centrais.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, foi

realizada uma análise estatística para verificar a influência das variáveis de entrada (temperatura, razão molar óleo: álcool e porcentagem de catalisador) nos valores de conversão obtidos na reação de esterificação. Nesta análise, foi utilizado o intervalo de confiança de 95%. Na Figura 3 é apresentado o diagrama de Pareto referente à análise estatística dos dados da reação.

**Figura 3** – Diagrama de Pareto para o efeito das variáveis independentes sobre a conversão obtida na reação de esterificação.



A partir da análise do diagrama de Pareto verifica-se que as variáveis independentes temperatura e porcentagem de catalisador foram estatisticamente significativas no intervalo de confiança estudado. No entanto, a variável razão molar óleo: álcool e a interação entre as variáveis não foram estatisticamente significativas no mesmo intervalo.

Além disso, observa-se que a temperatura e a porcentagem de catalisador apresentaram efeito positivo, o que significa que quanto maior o valor dessas variáveis maior o valor de conversão na reação de esterificação. Dentre as duas variáveis significativas, a temperatura foi a variável de maior influência no estudo realizado. A variável razão molar, por sua vez, não se confirmou significativa para o planejamento experimental.

Na literatura existem trabalhos que afirmam que, assim

como demonstrado anteriormente, a temperatura é a variável de maior influência positiva na conversão quando realizada através da reação de esterificação etílica, dentre eles pode-se citar os estudos desenvolvidos por Cardoso (2008), que realizou a esterificação etílica do ácido oleico com o catalisador cloreto de estanho bihidratado, e Silva (2011), que aplicou catalisadores 3%MoO<sub>3</sub>.MCM-41 na reação de esterificação etílica do óleo de algodão.

Na Tabela 2 está apresentada a análise de variância (ANOVA) para o modelo matemático da conversão. Analisando-se estes dados, se observa que os resultados de conversão são significativos estatisticamente. Isso é comprovado através do valor de R<sup>2</sup> que foi de 0,95. Sendo o valor de F<sub>cal</sub> superior 2,24 vezes ao F<sub>tab</sub>, observa-se que o modelo foi estatisticamente significativo para o nível de confiança de 95 %.

**Tabela 2** – Resultados da ANOVA para o modelo matemático obtido para a conversão na reação de esterificação do óleo de soja.

<i>FV</i>	<i>SQ</i>	<i>GL</i>	<i>QM</i>	<i>Fcal</i>	<i>Ftab</i>	<i>Fcal/Ftab</i>	<i>R2</i>
Regressão	1711,51	6,0	285,25	13,77	6,16	2,24	0,95
Resíduo	82,88	4,0	20,72				
FA	55,52	2,0	27,76	2,03			
Erro puro	27,36	2,0	13,68				
Total	1794,39						

FA – falta de ajuste; SQ – soma dos quadrados; FV – fontes de variação; GL – grau de liberdade; QM – quadrado médio.

O modelo do processo obtido para a reação de esterificação é apresentado na Equação 2, se caracteriza como

$$\text{Conv (\%)} = 45,68 + 10,54 \times T + 8,31 \times \text{Cat} \quad (2)$$

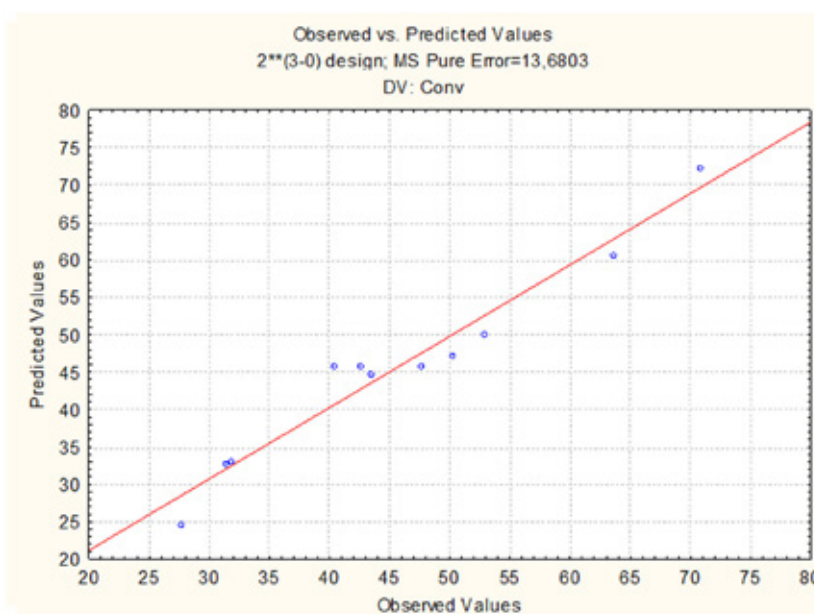
Em que: Conv (%) - Percentual de conversão; T - Temperatura; Cat - Percentual de catalisador.

Na Figura 4 está representado o comportamento dos valores previstos e os valores observados experimentalmente da conversão na reação de esterificação de óleo

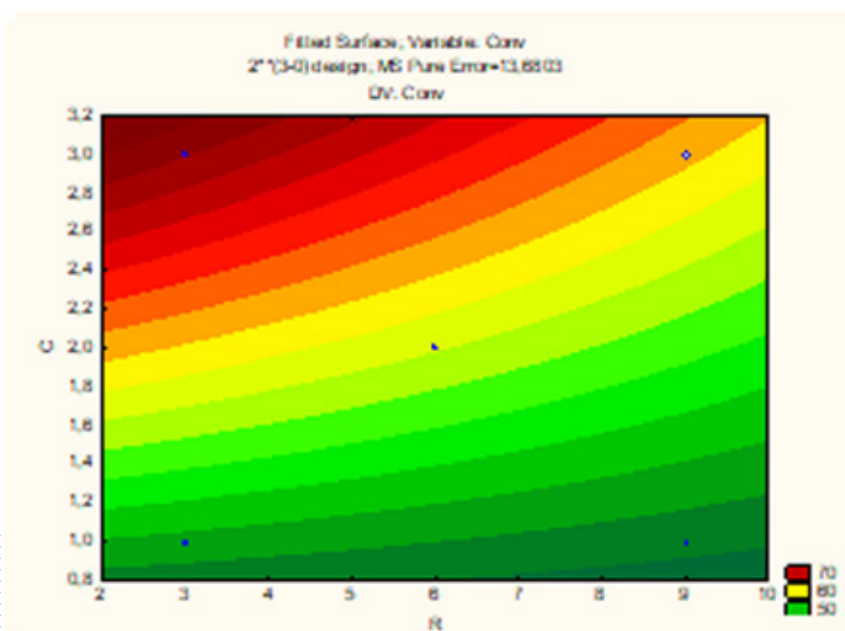
sendo de 1ª ordem e representa o comportamento das regressões dos dados experimentais para a conversão.

de soja. Observa-se que os valores estão bem distribuídos ao longo da reta, comprovando que o modelo matemático obtido representa bem o comportamento dos valores experimentais realizados durante a reação de esterificação do óleo de soja.

**Figura 4** – Gráfico dos valores previstos versus os valores observados experimentalmente.



Na Figura 5 encontram-se as curvas de nível para o modelo matemático estudado referente a conversão na reação de esterificação de óleo de soja.



Na Figura 5, "C" refere-se ao percentual de catalisador e "R" refere-se à razão molar óleo: álcool. Estas curvas de nível foram obtidas fixando-se a temperatura em 180 °C, na qual foram obtidos os maiores valores de conversão. Verifica-se que na razão molar 3,0 e percentual de catalisador 3 % foram obtidos valores de conversão. Fixando-se a maior temperatura operacional, à medida que ocorre o aumento do percentual de catalisador e redução da razão óleo: álcool, maiores foram os valores obtidos para a conversão em biodiesel.

## 4 CONCLUSÃO

Verificou-se que a ativação ácida, independente do ácido utilizado, não foi um tratamento severo a estrutura cristalina da argila esmectita nas condições utilizadas, comprovado pelas curvas de difração de Raios-X. A argila

acidificada com ácido sulfúrico com maior tempo de exposição apresentou melhor desempenho na conversão em biodiesel.

Através do planejamento experimental comprovou-se que na esterificação etílica do óleo de soja, a temperatura reacional e o percentual de catalisador foram as variáveis influenciáveis e que a primeira foi a mais significativa. A maior conversão alcançada foi obtida ao utilizar os níveis superiores das variáveis estatisticamente significativas com valor próximo a 71 %.

## 5 AGRADECIMENTOS

A PROPEX/PIBIC/UFCG, ao CNPq pela bolsa concedida, aos professores Carlos Heber Ferreira e Gelmires Neves de Araújo do Laboratório de Caracterização da UAEMA/UFCG pela caracterização das amostras.

## REFERÊNCIAS

- BASHA, S. A.; GOPAL, K. R.; JEBARAJ, S., A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1628-1634, 2009.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Métodos Físico-Químicos para Análises de Alimentos**. Brasília: Ministério da Saúde, p. 1018. 2005.
- CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Brønsted para produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, p. 129, 2008.
- CHUNG, K. H.; PARK, B. G., Esterification of oleic acid in soybean oil in zeolite catalyst with different acidity, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 388-392, 2009.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S., Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades, **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.
- D'AMICO, D. A.; OLLIER, R. P.; ALVAREZ, V. A.; SCHROEDER, W. F.; CYRAS, V. P., Modification of bentonite by combination of reactions of acid-activation, silylation and ionic exchange, **Applied Clay Science**, v. 99, p. 254-260, 2014.
- DIDI, M. A.; MAKHOUKHI, B.; AZZOUZ, A.; VILLEMIN, D., Colza oil bleaching through optimized acid activation of bentonite. A comparative study, **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 336-344, 2009.
- FAUZI, A. H. M.; AMIN, N. A. S.; MAT, R., Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: Multi-objective optimization and kinetic study, **Applied Energy**, v. 114, p. 809-818, 2014.
- FOLETTI, E. L.; PAZ, D. S.; GÜNDEL, A., Acid-activation assisted by microwave of a Brazilian bentonite and its activity in the bleaching of soybean oil, **Applied Clay Science**, v. 83-84, p. 63-67, 2013.
- FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H., Biodiesel fuel production by transesterification of oils, **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.



GOMES, C. F., **Argilas: o que são e para que servem**, 1ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, p. 457, 1988.

GRIM, R. E. **Clay Mineralogy**. McGraw-Hill, New York, USA, 596 p., 1968.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F., Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid, **Fuel**, v. 87, p. 3477-3480, 2008.

PAWAR, R. R.; LALHMUNSIAMA; BAJAJ, H. C.; LEE, S.-M., Activated bentonite as a low-cost adsorbent for the removal of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions: Batch and column studies, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 3-4, p. 213-223, 2016.

PEREIRA, K. R. O., **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. Tese (Doutorado)- Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2008.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA DIAZ, F. R., Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. **Cerâmica**, v. 52, p. 260- 263, 2006.

SANTOS, P. S., **Tecnologia das argilas, aplicada as argilas brasileiras**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, v. 1, p. 340, 1975.

SILVA, A. S., **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. Tese de Doutorado, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande-PB, 2011.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SANTOS, P. S., Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. **Química Nova**, v. 24, n.º 3, p. 345-353, 2001.

VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, v. 92, p. 297-305, 2004.