

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação Qualitativa de Sistemas de Produção de Biodiesel de Soja Via Rota Etílica utilizando Argilas Bentoníticas

AUTORES:

Sá, Natan Pires¹, Cutrim, Adriana Almeida², Valenzuela-Diaz, Francisco Rolando³, Nascimento, Jakeline Daniela Soares da Silva^{2*}, Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro², Souza, Antônio Gouveia⁴, Santos, Iêda Maria Garcia⁴

INSTITUIÇÃO:

¹BENTONISA/PEGMATECH/CPTECH – Centro de Pesquisas Tecnológicas, João Pessoa-PB, Brasil

²UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Campina Grande-PB, Brasil;

[*sjakeline@hotmail.com](mailto:sjakeline@hotmail.com)

³EPUSP – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos, São Paulo-SP, Brasil;

⁴LACOM – DQ, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa-PB, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO QUALITATIVA DE SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL DE SOJA VIA ROTA ETÍLICA UTILIZANDO ARGILAS BENTONÍTICAS

Abstract

The most common clay mineral in nature is the montmorillonite (group of smectites), the main constituent of bentonite, which by their physicochemical properties are responsible for the largest range of industrial applications of the clays. The main characteristics of the bentonites are the high swelling power, reaching interplanar spaces up to 100 Å, high surface area (up to 800 m²/g), cation exchange capacity (CEC) in the range 60 to 170 meq/100 g. This explains the interest in these materials in the reaction to produce biodiesel. Catalysts clay were used in the transesterification reaction of soybean oil with ethanol by two systems: system A, composed of glass reactor and accessories, mixing the oil-alcohol-clay at temperature of 100 °C and constant stirring for 30 minutes, and system B, composed of stainless steel reactor and accessories, the mixture at temperature 200 °C, pressure of 2500 psi with constant stirring for 30 minutes. The parameters for the qualitative evaluation of production systems were color and dynamic viscosity of oil, from which we obtained better results for system B, with two clay materials acting significantly in converting oil into biodiesel.

Keywords: clay, biodiesel, bentonite catalysts

Introdução

As argilas são rochas formadas principalmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, sendo constituídas por argilominerais, geralmente cristalinos. Outros minerais, chamados acessórios (calcita, dolomita, quartzo, etc.), matéria orgânica e outras impurezas também formam as argilas. Nesses argilominerais há camadas constituídas por folhas que estruturalmente são dos tipos tetraédrica ou octaédrica. Nas tetraédricas o cátion principal é o Si⁴⁺, podendo ser substituído pelo íon Al³⁺. Nas octaédricas os cátions ocupam os sítios octaédricos resultantes entre dois planos de oxigênio empacotados, sendo Mg²⁺, Fe²⁺ ou Fe³⁺ substituintes do Al³⁺. As bentonitas naturais podem ser de dois tipos: sódicas ou cálcicas, denominações relativas às substituições isomórficas entre os cátions, as quais provocam um desbalanceamento elétrico que é compensado por Na⁺ ou Ca²⁺; estes estão posicionados entre as lamelas e são intercambiáveis.^{1,2}

Na catálise são usadas argilas montmoriloníticas, do grupo das esmectitas, pelo fato de terem capacidade de absorver uma grande quantidade de moléculas de água; também permitem velocidades mais rápidas em reações, pois suas estruturas laminares fazem com que a reação química ocorra no plano e não no espaço tridimensional; e pela grande disponibilidade deste recurso na natureza. A versatilidade das argilas é explicada pela capacidade de alteração de suas propriedades conforme cada uso. Por exemplo, as bentonitas são aplicadas como suporte de catalisadores em escala industrial por causa da alta área específica, grande capacidade de adsorção e homogeneidade na distribuição dos centros ativos; na indústria petrolífera, são usadas como adsorvente para eliminar as impurezas em suspensão das diversas frações resultantes da destilação fracionada do petróleo, e também como catalisador ou suporte de catalisadores em reações de transformação dos derivados do petróleo.³

As argilas naturais apresentam baixa capacidade para reações catalíticas em meios polares ou não polares, mas quando tratadas segundo métodos de ativação, podem produzir catalisadores com acidez, área específica e porosidade elevadas, e estáveis termicamente. A ativação ácida de minerais argilosos é um método químico muito eficiente para produção de materiais ativos para adsorção e

catálise, a serem aplicados em processos industriais como a alquilação de fenóis, polimerização de hidrocarbonetos não saturados e clarificação de óleos comestíveis.⁴

As argilas bentoníticas sódicas podem atuar como agentes tixotrópicos para fluidos de perfuração de poços, devendo conferir viscosidade ao fluido, vedando as paredes do poço para o fluido não circular através de formações permeáveis na região de perfuração. Usa-se água no início da perfuração, e os sólidos resultantes do processo, incorporados à água, produzem lama de qualidade aceitável. A partir de então, dependendo da área de operação faz-se adição de argilas comerciais à água, antes de iniciar a perfuração. A bentonita é a argila comercial mais utilizada em fluidos à base de água doce, sendo adicionada de acordo com suas funções de aumentar a capacidade de limpeza do poço, formar uma membrana de baixa permeabilidade, promover a estabilidade do poço, e evitar ou controlar a perda de circulação. Segundo Caenn & Chillingar (1996) citado por Amorim (2003), a bentonita é utilizada para conferir viscosidade e controlar o volume de filtrado, proporcionando ao fluido alta capacidade de transporte e suspensão dos detritos gerados durante a perfuração. O fluido, quando injetado em forma de jato, conserva o fundo do poço e a broca livres de detritos, garantindo maior vida útil à broca e maior eficiência da perfuração. É através do fluido em circulação (fundo do poço–superfície) que os detritos são transportados até a superfície.^{5,6}

Nesse contexto do petróleo, o estado da Paraíba concentra a maior produção nacional de argilas para aplicação nos fluidos à base de água; já os fluidos de perfuração não aquosos utilizam argilas organofílicas importadas de alto custo. Contudo, as bentonitas naturais (hidrofílicas) podem reagir em meio aquoso com um sal quaternário de amônio, adquirindo afinidade por meios orgânicos (organofílicas), e assim permitindo a produção de um material nacional de menor custo para a indústria do petróleo. As argilas organofílicas já foram usadas em lugar da bentonita sódica em fluidos tixotrópicos não aquosos para perfuração de poços de petróleo, especialmente do tipo *offshore*, e em formações geológicas salinas. Ainda, essas argilas têm aplicações em tintas a óleo, cosméticos, adsorventes seletivos para poluentes e biocidas.^{7,8}

Quanto à produção de biodiesel, observa-se a atuação de catalisadores homogêneos ou heterogêneos, para uma velocidade viável de reação. A catálise heterogênea apresenta certas vantagens em relação à homogênea, com a redução do volume de efluentes aquosos no processo de purificação do biodiesel, com a possibilidade do uso de álcoois de elevado peso molecular, e com a reutilização dos catalisadores. Sobre a purificação de biodiesel, a argila é uma boa alternativa para o processo de lavagem, apesar deste ser o mais utilizado pelas indústrias, mesmo podendo provocar formação de emulsões estáveis pela grande quantidade de água utilizada. Dessarte, o método alternativo consiste na realização de adsorção utilizando bauxita, argilas aluminosas, lateritos, ou resina de troca iônica, que aceleram a operação unitária. Outro processo de purificação de biodiesel que precisa de modificações é a destilação, pelo alto custo, pela exposição dos ésteres a temperaturas elevadas, favorecendo reações de termo-oxidação, e a decomposição se torna inerente, mesmo a vácuo.^{9,10}

Metodologia

Sistemas de produção de biodiesel

Nesta pesquisa foram testados 15 catalisadores à base de argilas bentoníticas em dois sistemas (A e B) — ambos montados e desenvolvidos no laboratório do CPTECH/BENTONISA —, para a produção de biodiesel via rota etílica a partir de óleo de soja comercial.

O sistema A (Figura 1) é constituído de aquecedor com agitação magnética (Quimis), termômetros, balão volumétrico com rolhas (reator), condensador, suportes universais, conectores de vidro para ajuste do sistema (marca Vidrolabor).

Na preparação das reações de transesterificação pelo sistema A utilizou-se um balão volumétrico com rolhas, onde se misturou 100,0 g do óleo de soja, 31,0 g de álcool etílico absoluto e 5% do catalisador (argila), mantendo a temperatura entre 80 e 100 °C, sob agitação magnética durante 30 minutos. O tempo de reação foi contado quando a temperatura permaneceu em 100 °C.



Figura 1. Sistema A.

Após cada reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde permaneceu em repouso até ocorrer a separação de fases. Nesta separação, a fase menos densa é o biodiesel e a mais densa é o conjunto argila-glicerina. A fase menos densa foi lavada com 30 ml de água aquecida, repetindo-se este procedimento até a retirada de impurezas. Depois, cada biodiesel purificado foi aquecido a uma temperatura de 105 °C, para remover a água remanescente durante a etapa de lavagem. Após esta etapa cada biodiesel foi submetido às análises de cor do óleo e de viscosidade dinâmica.

O sistema B (Figura 2) é constituído de um reator em aço inox Fann HDPT, e uma estufa rotativa Fann com controlador digital. Este sistema permitiu atingir parâmetros de temperatura e pressão superiores aos do sistema A, podendo ser ajustado para reproduzir as condições descritas por SILVA, 2007: agitação mecânica, temperatura controlada, além de um reator que possibilitasse pressurização e aplicação de uma temperatura de 200 °C (utilizando reator PARR 4842).



(a)



(b)

Figura 2. Sistema B: (a) estufa rotativa com controlador digital, e (b) reator em aço inox.

Na preparação das reações de transesterificação pelo sistema B foram adicionados 100,0 g do óleo de soja, 31,0 g do álcool etílico e 5 g do catalisador (argila) em um reator Fann HDPT do tipo autoclave, feito de aço inox, com volume útil de 350 ml e pressão autógena. O reator foi fechado com segurança e ajustado a uma temperatura de 200 °C, uma pressão autógena em torno de 2500 psi, segundo o fabricante. Atribuiu-se a rotação de 500 rpm e o tempo de reação de 30 min. Este tempo só foi contado após a temperatura ser estabilizada em 200 °C.

Ao fim de cada reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação e deixada por 2 horas até haver a separação de fases, sendo retirada a fase menos densa (biodiesel), sobre a qual se

efetuou a filtração a vácuo, retirando-se os resíduos de catalisador remanescentes. Foi realizada lavagem de cada biodiesel com 30 ml de água aquecida. Após filtração, cada biodiesel foi colocado de volta em um balão de decantação para efetuar outra etapa de lavagem, onde foram adicionados 20% de água destilada em relação ao volume do biodiesel, a temperatura ambiente. Este processo foi repetido até que a água de lavagem não estivesse mais básica, identificada com gotas de fenolftaleína.

Em seguida, cada biodiesel foi colocado em uma chapa aquecedora a uma temperatura entre 100 e 110 °C durante 10 minutos, para retirar a água existente durante a etapa de purificação. Depois desta etapa cada biodiesel foi submetido às análises de cor do óleo e de viscosidade dinâmica.

Caracterização qualitativa dos biodiesel

Foram realizadas as caracterizações de cor do óleo e de viscosidade dinâmica para as composições C1 a C15 obtidas com as reações do conjunto óleo-álcool-argila nas condições pré-estabelecidas pelos sistemas A e B, no intuito de avaliar qualitativamente a ocorrência de mudanças significativas que indicassem conversão do óleo de soja em biodiesel.

Cor do óleo

As análises de cor do óleo foram realizadas no laboratório do CPTECH/BENTONISA segundo metodologia desenvolvida pela própria instituição, sendo a determinação feita pelo seguinte procedimento: colocar em um recipiente transparente de 100 ml a amostra do biodiesel obtido através dos sistemas A e B, e observar a olho nu através da coloração do óleo se houve alterações na cor do óleo transesterificado quando comparado com o óleo de soja comercial (padrão de referência).

Viscosidade dinâmica

As análises de viscosidade dinâmica das amostras de biodiesel obtidas a partir do sistema A e B foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais – LACOM, da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, utilizando um viscosímetro Brookfield, modelo DV-II, com temperatura controlada a 25 °C, e *splindle* 31 do equipamento, utilizando porta-amostra para pequena quantidade, em regime de fluxo laminar.

Resultados e Discussão

Composições para o conjunto óleo-álcool-argila nos sistemas A e B

Tabela 1. Composições C1 a C15 para óleo-álcool-argila utilizando os sistemas A e B.

Composições	Meio sólido (argilas)	Meio líquido	Sistemas
C1	A2	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C2	A4	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C3	A12	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C4	A13	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C5	A15	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C6	A16	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C7	A17	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C8	A18	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C9	A19	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C10	A22	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C11	A23	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C12	A24	Óleo de Soja + Etanol	A, B

C13	A25	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C14	A26	Óleo de Soja + Etanol	A, B
C15	A27	Óleo de Soja + Etanol	A, B

Fonte: SILVA, 2008.

Caracterização qualitativa dos biodiesel

Cor de óleo

Com esta análise procurou-se definir o sistema mais adequado para a produção de biodiesel segundo metodologia do CPTECH/BENTONISA, utilizando catalisadores à base de argilas bentoníticas, identificando os materiais argilosos de melhor atividade para esta aplicação, observando as composições de biodiesel C1 a C15.

A Tabela 2 a seguir mostra padrões de cor dos biodiesel, nitidamente diferentes do padrão de cor de referência, considerando os dois sistemas de produção. Estes resultados foram postos em destaque por não apresentarem turbidez a olho nu, sugerindo as melhores purificações realizadas.

Tabela 2. Padrões de cor dos biodiesel e de referência para as composições mais límpidas.

Composições	Catalisador (argila)	Óleo de soja (referência)	Biodiesel (sistemas)	
			A	B
C3	A12			
C10	A22			
C11	A23			
C12	A24			

Fonte: SILVA, 2008.

Todos os biodiesel produzidos pelo sistema B se apresentaram mais escuros, levando-se em consideração que este sistema atingiu os parâmetros de temperatura e pressão descritos por SILVA (2007), o que não aconteceu para o sistema A, cujas composições ficaram claras, porém pouco mais escuras que a do óleo de soja. Contudo, os parâmetros de temperatura e pressão descritos aqui não avaliam se o óleo sofreu degradação, já que segundo GALVÃO (2007) a uma temperatura de 200 °C é possível que o óleo de soja tenha degradado, ou até sofrido reações de condensação com formação de polímeros.

Viscosidade dinâmica

Com a análise de viscosidade dinâmica procurou-se definir quais amostras seriam bons catalisadores, a partir das composições de reação C1 a C15. Tomou-se como critério a viscosidade do

biodiesel que mais se aproximasse da viscosidade do óleo de soja medida inicialmente, que foi 59,9 cP. A Tabela 3 mostra os resultados das viscosidades dinâmicas para todas as composições.

Tabela 3. Viscosidades dinâmicas dos biodiesel nos sistemas A e B.

Composições	Viscosidade (cP)	
	Sistema A	Sistema B
C1	63,5	54,3
C2	61,9	53,7
C3	60,5	56,0
C4	62,9	56,2
C5	53,1	55,7
C6	53,7	55,2
C7	61,2	53,0
C8	53,5	56,1
C9	55,1	53,9
C10	54,2	56,4
C11	55,0	37,6
C12	49,1	26,5
C13	55,5	103,2
C14	54,6	94,8
C15	54,5	46,9

Fonte: SILVA, 2008.

Pelo sistema A todas as composições de biodiesel apresentaram viscosidades próximas do óleo de soja, devido ao processo de produção não satisfazer as condições previstas por SILVA, 2007, sugerindo que não houve transesterificação. Pelo sistema B as composições C13 e C14 apresentaram viscosidades bem maiores que a do óleo, podendo-se dizer que a causa foi o aquecimento submetido às amostras, provocando reações de decomposição térmica com formação de compostos poliméricos (SILVA, 2008). Observou-se que as composições C11 e C12 apresentaram viscosidades mais baixas, com reduções de 37,2% e 55,8% respectivamente, de viscosidade em relação ao óleo de soja. Pode-se afirmar que estas composições apresentaram transesterificação parcial dos ácidos graxos do óleo de soja, com base em resultados de CANDEIA (2008), que obteve rendimento de 96% em biodiesel etílico de soja, com viscosidade de 5 cP; ainda, em termos de utilização como combustível, esta viscosidade é bem próxima do diesel fóssil (4,3 cP). Brandão (2006) obteve 5,732 mm²/s de viscosidade cinemática do biodiesel etílico de soja (5,3 cP em termos de viscosidade dinâmica), reforçando o valor de referência para viscosidade.

Conclusões

A partir da análise qualitativa de cor do óleo definiu-se que o sistema mais adequado para a produção de biodiesel foi o B, quando observado padrão mais escuro com a atuação dos catalisadores A12, A22, A23, A24, comparados com o óleo de soja (referência), segundo a metodologia do CPTECH/BENTONISA.

Com a análise de viscosidade dinâmica observou-se que os catalisadores A23 e A24 pelo sistema B foram responsáveis por viscosidades mais baixas das composições C11 e C12 (reduções de 37,2% e 55,8% na viscosidade, respectivamente), comparando-se com a viscosidade do óleo de soja e de todas as outras composições de biodiesel. Estes resultados sugerem a ocorrência da reação de transesterificação, com parcial conversão do óleo em biodiesel, a partir de dados da literatura.

Agradecimentos

Agradecimentos ao Programa de Recursos Humanos da ANP – PRH25, ao CNPq, ao CPTECH/BENTONISA e às universidades USP, UFCG e UFPB pelo apoio financeiro às pesquisas.

Referências Bibliográficas

1. SILVA, A. A. *Novos catalisadores à base de argilas para a produção de biodiesel*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB, 2008.
2. LUZ, A. B., BALTAR, C. A. M., OLIVERIA, C. H., ARANHA, I. B. *Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras*. CETEM. Rio de Janeiro-RJ, 2004.
3. MARCELO, A. L. L. *Despolimerização do Polimetacrilato de Metilo utilizando como catalisadores argilas pilarizadas* Dissertação de mestrado. Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, 2007.
4. 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 **52** (2006) 260-263.
5. GOMES, C.M., AMORIM, L.V., FERREIRA, H.C. *Influência da velocidade de agitação na reologia de dispersões de argilas bentoníticas*. Jornadas SAM – CONAMET – AAS (2001) 827-834.
6. AMORIM, L. V. *Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB, 2003.
7. MARTINS, A. B. et. al. *Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos Não-Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático*. 4º PDPETRO, Campinas-SP, 2007.
8. SILVA, A. R. V., FERREIRA, H. C. *Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais*. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.3 (2008) 01-11.
9. MOUZINHO, et. al. *Produção de Biodiesel a Partir do Óleo Vegetal de Babaçu (Orbignya martiniana) Empregando Catalisadores Heterogêneos Comerciais*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão. São Luís-MA, 2007.
10. NETO, P. R. C. et. al. *Utilização de Argilas para Purificação de Biodiesel*. Quim. Nova, Vol. XY, Nº 00, 1-5.
11. DNPM/SEDE, 2010.
12. CANDEIA, R. A. *Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias*. Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Química, João Pessoa–PB, 2008.
13. GERIS, R. et. al. *Biodiesel de soja – Reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica*. Quim. Nova, Vol. 30, Nº 5, 1369-1373, 2007.
14. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao/Soja08.pdf>> Acesso em: 18/05/2011 às 15:31.