

Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel

(Evaluation of pure and impregnated with SnO₂ clays as catalyst for biodiesel production)

A. M. Neris¹, D. Araújo¹, Y. Cavalcante¹, A. F. F. Farias¹, K. F. Moura¹, A. A. Cutrin^{2,3},
J. D. S. S. Nascimento², E. Longo⁴, A. G. Souza¹, I. M. G. Santos¹

¹Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil

²CPTECH Bentonisa, Bentonita do Nordeste, S.A., João Pessoa, PB, Brasil

³Universidade Federal de Campina Grande, Campus Campina Grande, PB, Brasil

⁴LIEC/INCTMN, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP, Brasil

Resumo

A versatilidade de materiais naturais como as argilas tem chamado a atenção para a sua aplicação em estudos científicos. Neste trabalho foi avaliado o enriquecimento dessas propriedades com a impregnação de SnO₂ na superfície desse material, e seu comportamento como catalisador para a reação de transesterificação de óleo de soja. Para isso, uma bentonita foi selecionada, considerando os valores de capacidade de troca catiônica e teor de quartzo. A bentonita foi utilizada na forma pura e impregnada com SnO₂ por dois métodos: solvotermal assistido por micro-ondas e Pechini modificado. Para avaliar a eficiência da impregnação, foram realizadas algumas caracterizações, como difração de raios X, adsorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura, que mostraram uma melhor dispersão do SnO₂ no suporte utilizando o método Pechini modificado, o qual também apresentou melhor eficiência no teste catalítico para obtenção de biodiesel, reduzindo em 41,3% a viscosidade do óleo utilizado.

Palavras-chave: SnO₂, montmorilonita, biodiesel, transesterificação.

Abstract

The versatility of natural materials such as clays has drawn attention for their application in scientific studies. This study evaluated the enrichment of these properties with the impregnation of SnO₂ on the surface of the material and its behavior as a catalyst for the transesterification of soybean oil. With this purpose, a bentonite was selected considering the values of cation exchange capacity and quartz content. The bentonite has been used in the pure form and impregnated with SnO₂ by two methods: the microwave-assisted solvothermal and the modified Pechini. Impregnation efficiency was evaluated by X-ray diffraction, N₂ adsorption and scanning electron microscopy, which showed a better dispersion of the SnO₂ when the modified Pechini method was used, and also showed higher efficiency for the catalytic production of biodiesel, reducing by 41.3% the viscosity of the used oil.

Keywords: SnO₂, montmorillonite, biodiesel, transesterification.

INTRODUÇÃO

Visando reduzir custos da produção de biodiesel, novos catalisadores têm sido estudados, principalmente catalisadores heterogêneos, devido a benefícios como fácil remoção e reutilização [1-3]. Uma possibilidade é utilizar materiais naturais como as argilas, que apresentam elevada área superficial, sendo estas propriedades relevantes para a catálise [4]. Visando melhorar a atividade catalítica, algumas modificações vêm sendo estudadas como a pilarização, ataque ácido e impregnação, que consiste em utilizar a superfície de um material para a dispersão de outro, com objetivo de melhorar a atividade e seletividade do catalisador com a combinação de dois ou mais materiais com propriedades catalíticas relevantes [5-9]. Outro material de grande aplicação em catálise é o dióxido de estanho, devido a alguns atributos como alta estabilidade térmica e maior

acidez de Lewis, quando comparado com alguns metais de transição [10-13]. Além da utilização como catalisador, este material é aplicado na construção de dispositivos eletrônicos, células solares, “displays” de cristal líquido e sensores de gases [14]. Alguns trabalhos avaliam o Sn como catalisador para reação de transesterificação na produção de biodiesel e de esterificação, levando a níveis de conversões variados conforme o composto sintetizado. Alguns atribuem o aumento proporcional da atividade catalítica à basicidade da superfície do catalisador de alguns óxidos [15], ou a acidez do SnO₂ sulfatado para esterificação de ácidos oleicos [16], outros atribuem melhores níveis de conversão ao trabalhar com suportes, como SnO₂/WO₃ [17], SO₄²⁻/SnO₂-SnO₂ [18] e SO₄²⁻/ZrO₂ [19].

Neste trabalho foram avaliados dois métodos de síntese para o sistema SnO₂/argila, o método Pechini modificado e o método solvotermal assistido por micro-ondas, utilizando

uma argila com predominância de montmorilonita, e em seguida avaliando também a aplicação dos catalisadores sintetizados para a reação de transesterificação na produção de biodiesel.

METODOLOGIA

Síntese e caracterização dos materiais

Preparo dos catalisadores: Inicialmente algumas argilas, fornecidas pela Bentonita do Nordeste S.A, foram caracterizadas por análise termogravimétrica, fluorescência de raios X, difração de raios X, espectroscopia de infravermelho e capacidade de troca catiônica (CTC), sendo selecionada a bentonita com o menor teor de quartzo e o maior valor de CTC, devido à relação com atividade catalítica [20]. Para a aplicação da argila pura como catalisador, foi realizado um tratamento térmico a 800 °C por 4 h e desaglomeração a 200 mesh, realizando em seguida as mesmas caracterizações.

Para a síntese do SnO₂/argila, duas metodologias foram utilizadas: solvotermal assistido por micro-ondas e Pechini modificado. Para os dois métodos de impregnação foi adotada a proporção 85:15 em porcentagem de massa para o sistema suporte:adsorvato. A deposição pelo método solvotermal assistido por micro-ondas foi realizada adicionando quantidade estequiométrica da argila pura em uma solução etanólica contendo cloreto de estanho, formando uma suspensão, a qual foi solvotermalizada com aquecimento por micro-ondas a 130 °C/1 h, utilizando peróxido de hidrogênio, correspondendo a 10% do volume do solvente, para induzir o aumento de pressão. Após centrifugação para separação da fase sólida, a amostra foi seca e macerada a 200 mesh.

Com o método Pechini modificado para a mesma deposição, foi sintetizado inicialmente o citrato de estanho, partindo do cloreto de estanho (II) [21]. Posteriormente, a resina polimérica de SnO₂ foi sintetizada solubilizando o citrato de estanho com ácido nítrico, e elevando a temperatura após à adição de etileno glicol, para a polimerização. Foram utilizadas proporções ácido cítrico: metal, de 3:1 em mol, e etileno glicol : ácido cítrico, em porcentagem de massa, de 40:60. Foi adicionada uma quantidade estequiométrica de bentonita na resina polimérica previamente sintetizada, utilizando um sistema de agitação e aquecimento, obtendo uma pasta úmida, a qual foi seca em estufa, macerada a 200 mesh e calcinada a 800 °C por 4 h. Para comparação dos dados, uma amostra de argila foi calcinada nas mesmas condições do material impregnado.

Caracterização dos materiais: a escolha do suporte indicado partiu de uma análise de capacidade de troca catiônica, sendo realizada pelo método de adsorção de azul de metileno. O estudo da estabilidade térmica das argilas foi feito por termogravimetria obtida em termobalança EQ-028 Shimadzu, com 10 mg da amostra em cadinhos de alumina, atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL.min⁻¹), taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C.

Para as análises de fluorescência de raios X foi utilizado um espectrômetro com detector WDS EFRX1800 Shimadzu. O estudo cristalográfico foi feito por meio de difração de raios X em um difratômetro D5000 com fonte de radiação CuK_α (λ = 1,5406 Å), com 30 kV e 30 mA, passo de varredura 0,02°/s numa faixa de 2θ de 2 a 75°. Os difratogramas foram comparados com os padrões dos arquivos JCPDS.

A medida de área superficial e de tamanho de poros foi feita a partir da isoterma e cálculos de BET e BJH, utilizando BELSORP-mini BEL Japan, Inc. Bellsorp II.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier MB 102 (Bomem). As amostras foram prensadas em pastilha de KBr, sendo obtidos espectros na região de 4000 a 450 cm⁻¹.

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35.

Teste catalítico: foi utilizado etanol (Fmaia, 99,5% de pureza) como monoálcool e óleo de soja comercial (campestre 0612-0) para o teste catalítico. As condições estequiométricas adotadas seguem a relação molar etanol:óleo de soja 12:1, e 5% de catalisador em relação à massa do óleo. Inicialmente foi feita a ativação do catalisador a 200 °C por 2 h, sendo em seguida misturado ao etanol sob agitação constante a 0 °C por 3 h, para formação do etóxido. Para a reação de transesterificação essa mistura foi aquecida em reator juntamente com o óleo, sendo realizado o teste a volume constante, 200 °C, 600 rpm e tempo reacional de 1, 2 e 4 h. Para isso foi utilizado um reator de 400 mL Parr Instr. Co., com controlador 4848. O produto da reação foi purificado, separando o catalisador e excesso de etanol, fazendo posteriormente o teste de viscosidade cinemática. A viscosidade cinemática do produto obtido do teste catalítico foi analisada em um viscosímetro cinemático manual Julabo 18V/EQ-700, com capilar 150 N940 a 40 °C, cronometrando o tempo de escoamento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A argila apresentou valor CTC 77,19 mg/0,5 g, referente à adsorção de azul de metileno. A essa propriedade foi atribuída maior interação catalítica, o que foi comprovado experimentalmente por testes catalíticos envolvendo a reação de transesterificação para obtenção de biodiesel, uma vez que essa argila apresentou maior desempenho comparado a outras argilas com menor valor de CTC. Uma maior capacidade de troca catiônica, na região interlamelar, está relacionada com a substituição catiônica dentro da estrutura. Acreditamos que essa substituição deve gerar defeitos com variação na densidade eletrônica, o que pode favorecer o processo catalítico. O pH analisado para a argila apresentou caráter levemente básico, com valor igual a 7,9.

A composição química foi determinada por análise de fluorescência de raios X, Tabela I. A caracterização mineralógica da argila foi obtida por difração de raios X, com a fase montmorilonita apresentando maior intensidade, havendo ainda quartzo, ilita e caulinita, Fig. 1.

Tabela I - Dados da análise de FRX da argila pura.

[Table I - XRF analysis data of raw clay.]

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	CaO
% (g)	48	22	13	3	2	2	1

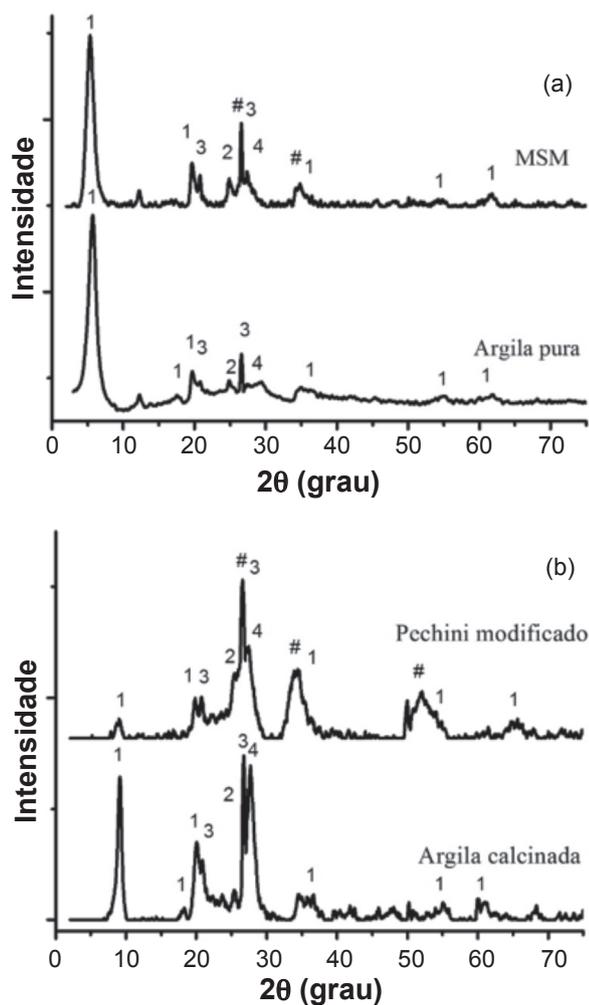


Figura 1: Difratomogramas de raios X das amostras: A - argila pura e amostra sintetizada pelo solvotermal assistido por micro-ondas (MHM); B - argila calcinada e amostra sintetizada pelo método Pechini modificado (MPP). Legenda: 1- montmorilonita; 2 - caulinita; 3 - quartzo; 4 - illita; # SnO₂.

[Figure 1: XRD patterns of the samples: A - pure clay and sample synthesized by microwave-assisted solvothermal method (MHM). B: calcined sample and synthesized by the modified Pechini method (MPP) clay. Caption: 1 - montmorillonite; 2 - kaolinite; 3 - quartz; 4 - illite; # SnO₂.]

A análise termogravimétrica para a argila pura (Fig. 2) apresentou perdas de massa acentuadas entre 100 e 500 °C, regiões características da eliminação de umidade e matéria orgânica. Foi observado também um decaimento linear de cerca de 3% da massa entre 500 e 1000 °C, devido à desidroxilação da montmorilonita, além de matéria orgânica residual. Com essa observação foram realizadas calcinações da argila pura a 800 °C para posterior comparação da atividade catalítica com os materiais impregnados.

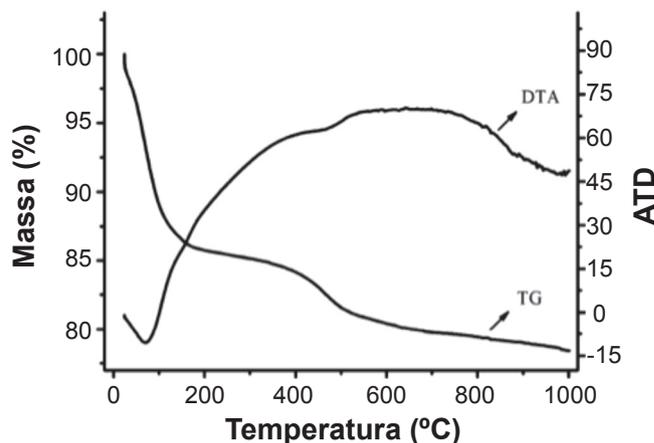


Figura 2: Curvas de análise termogravimétrica/termodiferencial da argila pura.

[Figure 2: Thermogravimetric/thermodifferential analysis curves of the pure clay.]

A análise de difração de raios X do sistema SnO₂/argila comprova a presença do óxido de estanho nas amostras sintetizadas pelos dois métodos, sendo observada a alteração de picos no difratograma das amostras impregnadas comparado ao da argila pura, com alargamento e aumento do pico em regiões características da presença do dióxido de estanho, Fig. 1. A presença do estanho nas amostras impregnadas também foi comprovada com análises de EDS. Comparando o difratograma da bentonita antes e após calcinação, observa-se um deslocamento do pico (001) para maiores valores de 2θ, indicando que ocorreu uma mudança da distância interplanar após calcinação, o que pode estar relacionado à eliminação da água presente na região interlamelar [23]. Para a impregnação da bentonita realizada pelo método solvotermal assistido por micro-ondas, os picos da montmorilonita na amostra impregnada indicam que a estrutura da argila foi mantida durante a solvotermalização. Por outro lado, na bentonita impregnada com SnO₂ pelo método Pechini modificado, observa-se uma redução significativa nos picos da montmorilonita. Essa redução é bem maior do que a observada para a bentonita após calcinação. Esse processo pode estar relacionado a um ataque ácido da argila, uma vez que a solução Pechini possui uma elevada quantidade de ácido nítrico, utilizado para abertura do citrato de estanho. Esse comportamento já foi reportado em diferentes trabalhos, que descrevem o ataque ácido de argilas [24-26]. Entre esses trabalhos, destaca-se o que envolve a lixiviação da vermiculita por soluções de ácido nítrico em diferentes concentrações [24].

Os resultados de espectroscopia de infravermelho são apresentados na Fig. 3. Na amostra da bentonita, observam-se as seguintes bandas relacionadas à montmorilonita: hidroxilas estruturais da argila ligadas ao Al³⁺ com estiramento em 3700-3625 cm⁻¹, além de deformações angulares em 904 cm⁻¹ (Al₂OH) e 839 cm⁻¹ (AlMgOH), sendo que esta última indica uma substituição parcial do Al³⁺ pelo Mg²⁺; estiramento Si-O da folha tetraédrica em 1037 cm⁻¹; vibrações referentes à deformação angular do Si-O-Al_{oct} em 688 e 523 cm⁻¹ e do

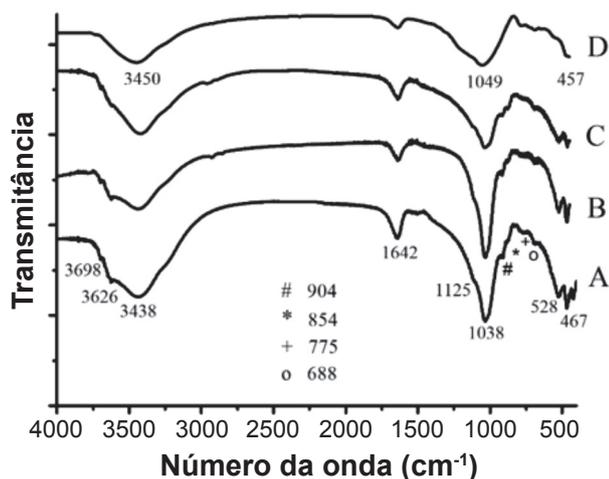


Figura 3: Espectros de infravermelho da argila pura (A), calcinada (B) e impregnada com SnO_2 com os métodos solvotermal assistido por micro-ondas (C) e Pechini (D).

[Figure 3: Infrared spectra of pure clay (A), calcined clay (B), clay impregnated with SnO_2 by microwave-assisted solvothermal (C) and Pechini methods.]

Tabela II - Área superficial específica ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) das argilas antes a após impregnação com SnO_2 .

[Table II - Specific surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) of clays before and after impregnation with SnO_2 .]

Argila pura	MHM	Argila calcinada	MPP
54	82	63	90

Si-O-Si em 467 cm^{-1} . Observa-se, ainda, uma banda em 775 cm^{-1} referente ao quartzo e bandas devidas à água em 3434 cm^{-1} e em 1642 cm^{-1} [22, 23].

Os resultados de espectroscopia de infravermelho não apontam mudanças significativas nas bandas referentes às ligações metal-oxigênio, metal-hidroxila da amostra impregnada pelo método solvotermal assistido por micro-ondas, o que indica que o processo de impregnação não modifica a organização a curto alcance da montmorilonita. Esse resultado confirma os dados de difração de raios X. Do mesmo modo, o processo de calcinação da argila também não altera a ordem a curto alcance, observando-se, apenas a redução da banda da água, indicando que a redução da distância interplanar é devido à saída desta [23]. Por outro lado, nas amostras impregnadas pelo método Pechini modificado, as bandas referentes à presença das hidroxilas estruturais da argila ligadas ao Al^{3+} ($3700 - 3625\text{ cm}^{-1}$) são eliminadas, enquanto as bandas Si-O-Al têm uma redução significativa. Por outro lado, observa-se a banda Si-O deslocada para 1049 cm^{-1} , enquanto a banda relativa ao quartzo é mantida. Confirma-se, deste modo, o ataque ácido da argila durante a sua impregnação pelo método Pechini modificado, conforme indicado pela difração de raios X.

Com a análise de adsorção de N_2 pelo método de BET, foi observado um aumento significativo da área superficial das amostras impregnadas, Tabela II. As imagens de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

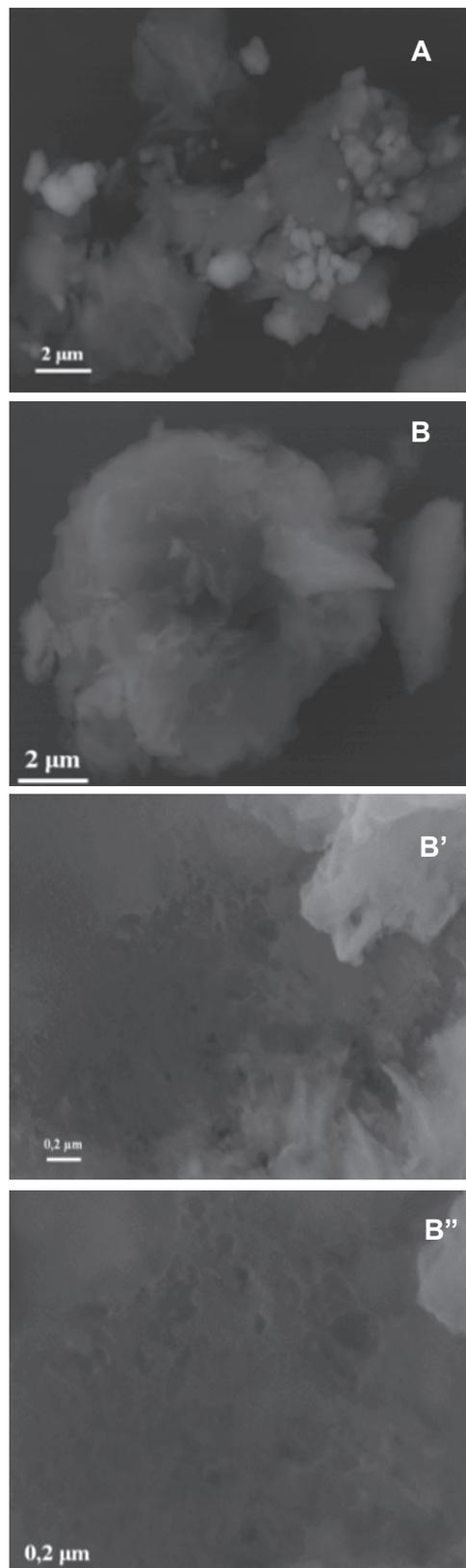


Figura 4: Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras impregnadas pelos métodos: solvotermal assistido por micro-ondas (A) e Pechini modificado (B).

[Figure 4: FEG-SEM images of samples impregnated by solvothermal assisted by microwave (A) and polymeric precursor methods (B).]

Tabela III - Redução da viscosidade cinemática após o teste catalítico.

[Table III - Kinematic viscosity reduction after the catalytic test.]

Tempo	Argila pura	MHM	$\Delta \eta$	Argila calcinada	MPP	$\Delta \eta$
1h	5,9 %	1,5 %	-75 %	12,9 %	27,6 %	114 %
2h	8,2 %	6,2 %	-32 %	27,6 %	33,8 %	22 %
4h	8,8 %	20,0 %	+127 %	29,4 %	41,3 %	40 %

(Fig. 4) ilustram a deposição do SnO₂ sobre a argila em ambos os métodos de síntese, sendo que com a método Pechini foi observado melhor recobrimento do suporte. Esse comportamento pode ser atribuído ao ponto de carga zero da argila ser levemente básico e a solução precursora do SnO₂ ácida, promovendo maior interação. Com o método solvotermal assistido por micro-ondas, é observada na micrografia a formação de aglomerados, sendo provável resultado da fraca interação da superfície com a solução precursora, uma vez que ambas têm caráter alcalino.

A aplicação das três amostras como catalisador na reação de transesterificação apresentou redução da viscosidade mesmo com a utilização da argila pura, no entanto, a amostra impregnado com SnO₂ pelo método Pechini modificado apresentou o melhor resultado, reduzindo em mais de 41% o valor da viscosidade cinemática do óleo de soja utilizado (Tabela III). A baixa atividade do SnO₂ impregnado sobre a argila pelo método solvotermal pode estar relacionada à entrada desse material na região interlamelar, não estando disponível para a reação de transesterificação, que passa por um processo de adsorção, como em toda a catálise heterogênea.

CONCLUSÕES

Foram obtidas bentonitas impregnadas com SnO₂ utilizando dois métodos de síntese, solvotermal assistido por micro-ondas e Pechini modificado. O método Pechini modificado possibilitou uma maior eficiência na impregnação do SnO₂ sobre a bentonita, com uma maior dispersão no suporte, além de um aumento na área superficial, e uma mudança significativa na estrutura original da argila. Essas características influenciaram diretamente na aplicação desse material como catalisador na reação de transesterificação para a produção de biodiesel, apresentando uma redução de viscosidade em ~ 41%.

REFERÊNCIAS

- [1] M. E. Borges, L. Díaz, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **16** (2012) 2839.
 [2] M. C. Math, S. P. Kumar, S. V. Chetty, *Energ. Sust. Dev.*

14 (2010) 339.

- [3] C. Ching-Lung, H. Chien-Chang, T. Dang-Thuan, Jo-Shu Chang, *Bioresource Technol.* **113** (2012) 8.
 [4] I. Nykulyshyn, T. Voronchak, Z. Pikh, A. Rypka, *Central Eur. J. Chem.* **10** (2012) 1830.
 [5] H. Faghiehian, M. H. Mohammadi, *Appl. Surf. Sci.* **264** (2013) 492.
 [6] C. N. Rhodes, D. R. Brown, *J. Chem. Soc. Faraday T.* **89** (1993) 1387.
 [7] S. Zuo, R. Zhou, *Micropor. Mesopor. Mat.* **113** (2008) 472.
 [8] L. Hua, S. Xianzhe, Q. Lizhen, L. Xin, X. Guowang, *J. Chromatogr. A*, **1275** (2013) 9-16.
 [9] T. Xin, M. Ma, H. Zhang, J. Gu, S. Wang, M. Liu, Q. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **288** (2014) 51.
 [10] A. De, S. Ray, *J. Phys. D Appl. Phys.* **24** (1991) 719.
 [11] N. Mori, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 1327.
 [12] Y. Teraoka, S. Ishida, A. Yamasaki, N. Tomonaga, A. Yasutake, J. Izumi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Microporous Mesoporous Mat.* **48** (2001) 151.
 [13] S. Einloft, T. O. Magalhães, A. Donato, J. Dullius, R. Ligabue, *Energ. Fuel*, **22** (2008) 671.
 [14] E. Llobet, J. Rubio, X. Vilanova, J. Brezmes, X. Corrieg, J. W. Gardner, E. L. Hines, *Sensor Actuat. B-Chem.* **76** (2001) 419.
 [15] G. S. do Nascimento, G. P. Mambrini, E. C. Paris, J. A. Peres, L. A. Colnago, C. Ribeiro, *J. Mater. Res.* **27** (2012) 3020.
 [16] J. I. Moreno, R. Jaimes, R. Gómez, M. E. Niño-Gomez, *Catal. Today*, **172** (2011) 34.
 [17] A. Sarkar, S.K. Ghosh, P. Pramanik, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **327** (2010) 73.
 [18] M. K. Lam, K. T. Lee, *Fuel Proc. Technol.* **92** (2011) 1639.
 [19] J. Jitputti, B. Kitiyanan, P. Rangsunvigit, K. Bunyakit, L. Attanoto, P. Jenvanitpanjakul, *Chem. Eng. J.* **116** (2006) 61.
 [20] Y. Yukselen, A. Kaya, *Clay Miner.* **41** (2006) 827.
 [21] M. P. Pechini, "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor", Patent U.S. 3330697 (11 July 1967).
 [22] M. M. F. Silva, M. M. Oliveira, M. C. Avelino, M. G. Fonseca, R. K. S. Almeida, E. C. Silva Filho, *Chem. Eng. J.* **203** (2012) 259.
 [23] D. Liu, P. Yuan, H. Liu, J. Cai, Z. Qin, D. Tan, Q. Zhou, H. He, J. Zhu, *Appl. Clay Sci.* **52** (2011) 358.
 [24] A. P. M. Alves, M. G. Fonseca, A. F. Wanderley, *Mater. Res.* **16** (2013) 891.
 [25] M. Ritz, J. Zdralkova, M. Valaskova, *Vib. Spectrosc.* **70** (2014) 63.
 [26] A. K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, *Colloid Surface A* **363** (2010) 98.
 (Rec. 05/03/2015, Ac. 01/05/2015)