

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DO USO DE ARGILA VERMICULITA COMO ADSORVENTE DE CONTAMINANTES OLEOSOS EM PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Rogério Almiro Oliveira Silva¹; Maura Celia Cunha e Silva¹; Heldeney Rodrigues de Sousa¹; Maria da Glória Oliveira Silva²; Maria Rita de Moraes Chaves Santos³; Ayrton de Sá Brandim⁴

¹Universidade Federal do Piauí, UFPI, Teresina, PI, Brasil. (rogerio.ufpi@gmail.com)

²Faculdade Santo Agostinho, FSA, Teresina, PI, Brasil.

³Núcleo de Inovação e Transferência de Tecnologia, NINTEC, Universidade Federal do Piauí, Campus Ministro Petrônio Portella, Teresina, PI, Brasil.

⁴Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia do Piauí, IFPI, Teresina, PI, Brasil.

Rec.: 28.08.2014. Ace.: 25.09.2015

RESUMO

O biodiesel é um biocombustível de fontes renováveis com grande potencial na substituição do diesel no Brasil. Entretanto para sua purificação é utilizado água e isso gera grandes problemas ambientais. Uma das formas de minimizar esses problemas são a recuperação e o reaproveitamento das águas de lavagem para descarte, processo este, que é feito através do uso de argilas, silicatos lamelares, que apresentam grandes potencialidades e aplicações tecnológicas quando modificadas quimicamente. Diante disso, foi realizada uma prospecção tecnológica em busca de artigos e patentes com a finalidade de fazer um estudo sobre a aplicação da argila do tipo vermiculita na adsorção de contaminantes oleosos provenientes da água de lavagem do biodiesel. De acordo com a pesquisa realizada no INPI, EPO e USPTO para a busca de patentes e na base de artigos não foram encontrados resultados que evidenciem o uso da vermiculita para a aplicação descrita, embora muitas outras aplicações já tenham sido investigadas.

Palavras chave: Biodiesel. Adsorção. Vermiculita.

ABSTRACT

The biodiesel is a biofuel from renewable resources with great potential in the replacement diesel in Brazil. However for his cleansing water is used and this creates major environmental problems. One of the ways of minimizing these problems is the recovery and reuse of wash water for disposal, this process, which is done through the use of clays, lamellar silicates which have great potential and technological applications when chemically modified. Therefore, a technological prospecting in search of articles and patents was held in order to make a study on the implementation of vermiculite clay type in the adsorption of oily contaminants from the biodiesel washing water. According to research conducted at INPI, EPO and USPTO to search patents e and base articles are no results that demonstrate the use of vermiculite for the described application, although many other applications have already been investigated.

Keywords: Biodiesel. Adsorption. Vermiculite.

Área tecnológica: Química; Materiais

INTRODUÇÃO

Dentre os combustíveis de fontes renováveis, o biodiesel é a que vem apresentando maior destaque e é definido como um combustível renovável constituído por uma mistura de ésteres graxos obtida por reação de transesterificação entre um óleo vegetal ou gordura animal e um álcool na presença de um catalisador (GOMES et al., 2013; MARQUES et al., 2008; MEHER et al., 2008; PINTO et al., 2005; SCHUCHARDT et al., 1998).

O biodiesel tem origem vegetal, dessa forma, libera CO₂ durante sua queima e este é consumido pelas plantas que irão produzi-lo, minimizando os impactos causados pelo gás no efeito estufa e no aquecimento global, as duas principais preocupações dos ambientalistas hoje (BRITO et al., 2012).

Durante a etapa de purificação do biodiesel são retirados resíduos de glicerina, sabões e ácidos graxos. Essa purificação é feita pela lavagem com água do produto, seguida por filtração e secagem do biodiesel. Assim, as águas de lavagem contêm basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos, glicerina, alcoóis (metanol ou etanol) e outros contaminantes (GRANGEIRO, 2009).

Como um dos materiais que podem ser utilizados na remoção desses contaminantes, podemos destacar as argilas

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos, utensílios domésticos, urnas funerárias, ferramentas, tijolos, telhas e ultimamente em diversas aplicações tecnológicas (TEIXEIRA NETO; NETO, 2009).

São constituídas por argilominerais de silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), formadas por folhas contínuas de tetraedros SiO₄, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes. A maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2 µm. Os argilominerais são muitas vezes chamados “silicatos em camadas” “layersilicates” e “filossilicatos” (FERREIRA, 2009).

De acordo com GUERRA (2008), muitos estudos têm sido realizados com o objetivo de melhorar estruturalmente as argilas naturais, dentre estes podemos citar o trabalho de GALAN (1996), com a atapugita, MOUSTY (2004), com a caulinita, LEE et al., (1985) com a montmorilonita.

Também podemos destacar, a vermiculita, que tem sido aplicada natural ou modificada em processo de adsorção de cobre (DIZADJI et al., 2013), de ferro (WEGRZYN et al., 2013), de céσιο (KANAZAWA et al., 2013), de micro poluentes (SUZUKI et al., 2013), como catalisadores para a oxidação de poluentes orgânicos em água e águas residuais (WEGRZYN et al., 2013).

O interesse na pesquisa e uso das argilas vem ganhando força devido à busca por materiais que não alterem o meio ambiente quando descartados. Com a possibilidade de ser modificada quimicamente, a argila permite o seu uso para diversos tipos de aplicações tecnológicas, agregando valor a esse abundante recurso natural (TEIXEIRA NETO; NETO, 2009).

Ferreira (2009) afirma que esse grande interesse tecnológico se deve a suas propriedades peculiares, aliadas a sua composição química. Entre os materiais inorgânicos naturais, os silicatos lamelares continuam sendo muito utilizados para efetivação dos vários processos envolvidos na modificação química, com o intuito de vislumbrar maiores aplicações, tanto do ponto de vista acadêmico como tecnológico.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o potencial tecnológico da argila vermiculita na área adsorção de contaminantes oleosos provenientes da água de lavagem do biodiesel com estudos nas bases de dados de patentes INPI, Espacenet e USPTO e de artigos científicos na base Web of Science.

DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA

As argilas naturais ou modificadas são utilizadas como princípios ativos em cosméticos, em máscaras devido a sua alta capacidade de adsorção de substâncias como gorduras e toxinas e a sua reologia nos sistemas fluídos. O uso em cosmético é indicado em processos anti-inflamatórios, acnes, furúnculos, úlceras, dentre outros. São usados como cremes e pós. As argilas do tipo caulinita, atapulgita, esmectita, talco e paligoskita são as mais utilizadas em composições cosméticas (CARRETERO, 2001).

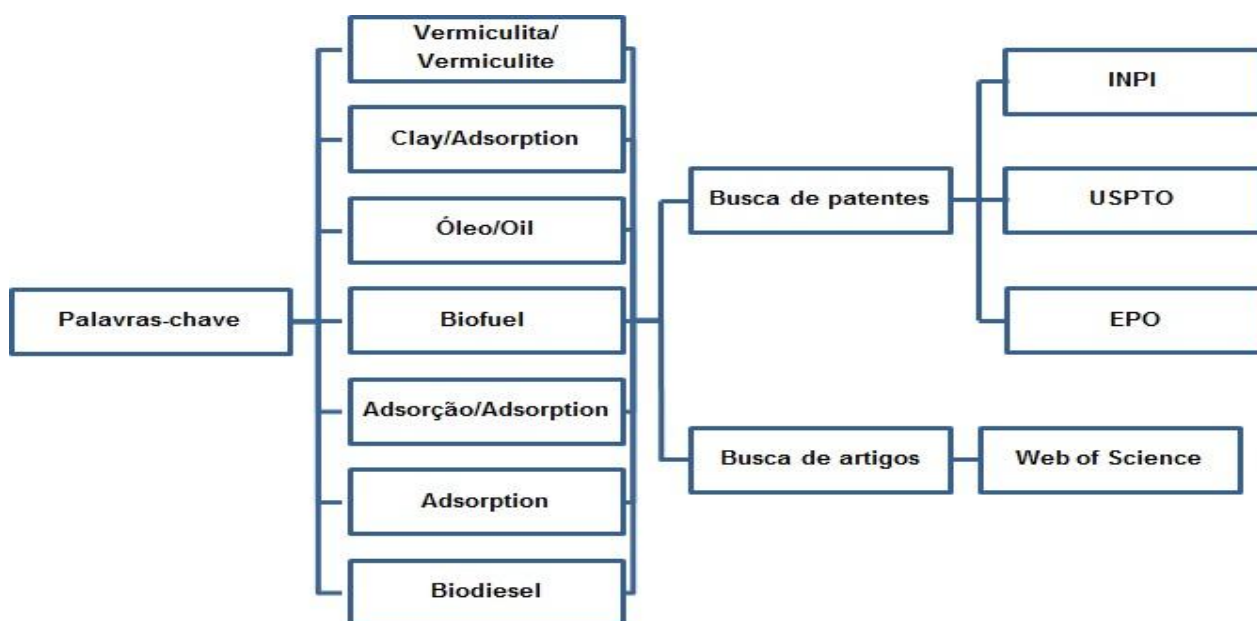
A vermiculita é uma argilomineral existente na natureza na forma de macro e micro cristais. Esse argilomineral apresenta estrutura constituída por folhas finas de cristais, normalmente ligados face a face, originando a célula unitária, que é constituída de duas folhas tetraédricas separadas por uma octaédrica, que dessa maneira, são unidos entre si por átomos de oxigênio através de ligação covalente, tornando-a estável e apresentando cátions tocáveis em posições interlamelares (FERREIRA, 2009).

METODOLOGIA

A prospecção foi realizada com base nos pedidos de patentes no *European patent Office* (EPO), no *United States Patent and Trademark Office* (USPTO) e no banco de dados do Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) do Brasil. O levantamento foi feito em maio de 2013, utilizando como palavras-chave os termos apresentados na Figura 1.

A pesquisa dos artigos foi realizada na base de artigos da *Web of Science*. Os termos em inglês foram utilizados para as bases internacionais, enquanto que os termos em português foram utilizados para a busca de documentos na base nacional, sendo considerados válidos os documentos que apresentassem esses termos no título e/ou resumo.

Figura 1 - Diagrama de blocos da prospecção tecnológica



Fonte: Autoria própria, 2013.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As palavras chave utilizadas na pesquisa nas bases de artigos e patentes são apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente com os números de documentos encontrados.

Tabela 1 - Número de artigos publicados na Web of Science

Base de artigos	Palavras-chave	Total
Web of Science	Clay and adsorption	8762
	Vermiculite	3311
	Vermiculite and oil	70
	Vermiculite and biodiesel	5
	Vermiculite and biodiesel and adsorption	0
	Vermiculite and biofuel	0

Fonte: Autoria própria, 2013.

A Tabela 2 mostra o número de patentes depositadas com o uso da vermiculita. Não foram encontradas patentes em nenhuma das bases de patentes utilizando-se o termo *Vermiculite and biodiesel and adsorption* e *Vermiculite and biofuel*. A prospecção mostra que a pesquisa utilizando a argila vermiculita pura e modificada na recuperação de águas contaminadas com óleos de lavagem do biodiesel e biocombustíveis, trará grandes oportunidade científicas como a proteção do processo e do material, assim como se trata de um material economicamente viável e de grande interesse ambiental.

Tabela 2 - Número de patentes na base INPI, EPO e USPTO

Palavras chave	Bases de Patentes		
	INPI	EPO	USPTO
Clay and adsorption	9	880	816
Vermiculite	55	5.177	359
Vermiculite and oil	3	274	87
Vermiculite and biodiesel and adsorption	0	0	0
Vermiculite and biofuel	0	0	0

Fonte: Autoria própria, 2013.

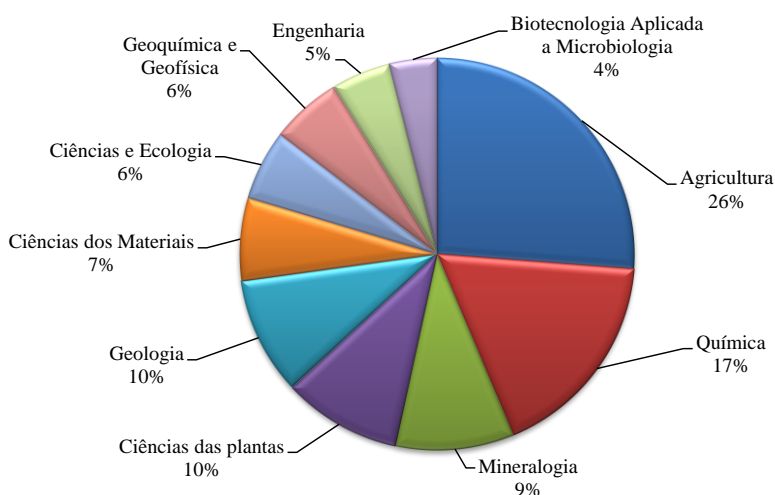
Na Figura 2, estão representadas as grandes áreas de potencial de aplicação industrial da argila vermiculita.

Observa-se que o uso de argilas do tipo vermiculita vem crescendo devido o seu grande potencial tecnológico em diversas áreas. A área de maior aplicação nos últimos tempos com esse material é na agricultura com 1130 artigos publicados, isso é devido ao fato de apresentar em sua composição química fontes de nutrientes como Ca, K e Mg, além do seu uso como retentora de água em jardinagem e como carreadoras para inseticidas, herbicidas, fungicidas e fumigantes. A segunda área de maior aplicação é a Química, com 765 artigos. Esta área está intimamente ligada com a Ciência e Engenharia dos Materiais na caracterização, modificação e aplicação desse material em novos processos industriais.

Cabe ressaltar ainda que considerando a grande aplicabilidade da argila vermiculita em várias áreas, pode-se afirmar que existem muitos espaços na pesquisa utilizando este mineral natural e modificado principalmente na área de Ciência e Engenharia dos Materiais.

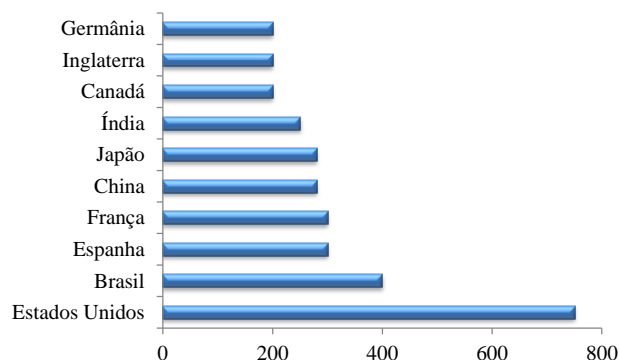
A Figura 3 mostra o número de artigos publicados por país que utilizaram processos com a argila vermiculita.

Figura 2 - Áreas de concentração das publicações com a argila vermiculita



Fonte: Autoria própria 2013.

Figura 3 - Países que mais publicaram com a tecnologia da argila vermiculita



Fonte: Autoria própria, 2013.

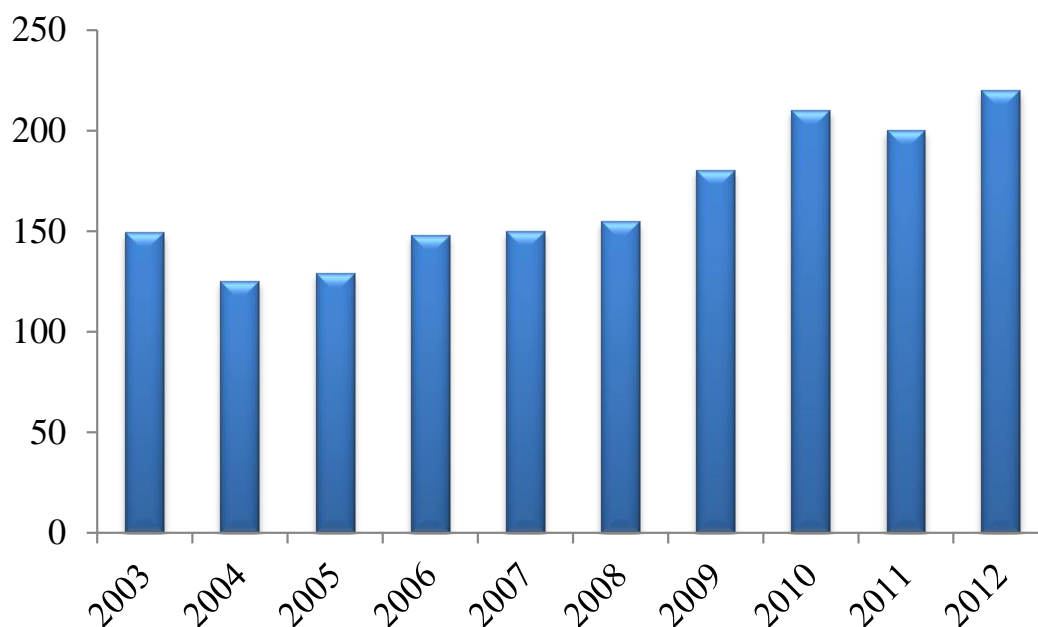
Observa-se que os Estados Unidos têm o maior número de artigos publicados com um total de 700 artigos. Esse país é líder em publicações devido ao incentivo à Pesquisa e Desenvolvimento em

novas tecnologias. Em segundo lugar, destaca-se o Brasil com 385 artigos. Isso é devido ao crescimento do Brasil em Pesquisas e Desenvolvimento, principalmente também por ser um país com grandes reservas de argilas.

Verifica-se que a China, um país com grandes números de depósitos de patentes nessa área aparece em 5º lugar no número de publicações, indicando que este país gera conhecimento científico, porém, preocupa-se com apropriação do desenvolvimento tecnológico.

A Figura 4 mostra a evolução anual de artigos publicados utilizando a argila do tipo vermiculita em vários processos.

Figura 4 - Número de artigos publicados por ano envolvendo a argila vermiculita



Fonte: Autoria própria, 2013.

O ano de 2012 teve o maior número artigos com um total de 218. É possível observar também que o ano de 2010 e 2011 apresenta-se em constante evolução no número de artigos publicados, isso constata o grande interesse em utilização desse recurso natural abundante não somente na utilização em processos de adsorção, mas como também em diversas aplicações tecnológicas.

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil, no segundo semestre de 2011 apresentou valores significativos em relação ao setor de extração de minérios, onde inclui as argilas (caulim) e postos de trabalho, apresentando assim um crescimento na economia, ciência e tecnologia envolvendo esses minerais.

É estratégico para o Brasil, como detentor de uma das maiores reservas mundiais de argila, fomentar a criação de parcerias de pesquisa entre os setores acadêmico e industrial para o desenvolvimento de novas tecnologias de obtenção de produtos formulados com argilas naturais e quimicamente modificadas, obtendo novos produtos e agregando valor a esse importante recurso natural (TEIXEIRA NETO; NETO, 2009).

CONCLUSÕES

Este trabalho analisou o potencial tecnológico da argila vermiculita, apontando como principal objetivo o seu possível uso como adsorvente de contaminantes oleosos no processo de lavagem do biodiesel.

PERSPECTIVAS

O uso das argilas na indústria está crescendo devido ao seu potencial tecnológico e trará grandes oportunidades de negócio e pesquisa.

A parceria entre empresas e universidades podem gerar novas perspectivas para a produção de novos materiais envolvendo o uso das argilas tecnológicas, assim como tem se notado o grande interesse em se utilizar produtos economicamente viáveis.

REFERÊNCIAS

BRITO, J. F.; FERREIRA, L. O.; SILVA, J. P.; RAMALHO, T. C. Treatment for purification water of biodiesel using electroflocculation. **Quím. Nova.**, v. 35, n. 4, p. 728-732, 2012.

CARRETERO, M. I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. **Applied Clay Science**, v. 21, p. 155–163. 2001.

DIZADJI, N.; RASHTCHI, M.; DEHPOURI, N.; NOURI, N. Experimental investigation of adsorption of copper from aqueous solution using vermiculite and clinoptilolite. **International Journal of Environmental Research**. v. 7, n. 4, p. 887-894, 2013.

FERREIRA, M. J. D. **Argilominerais puro e quimicamente modificados como adsorventes para corantes catiônicos**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2009.

GOMES, J. A.; SANTOS FILHO, F. C. ; SILVA, M. C. C. ; SILVA, R. A. O. ; ARAÚJO, I. M. S.; SANTOS, M. R. M. C. **Prospecção tecnológica do uso de micro-organismos na produção de biocombustíveis**. Anais do Simpósio Internacional de Inovação Tecnológica – SIMTEC. v. 1, p. 538-546, 2013.

GRANGEIRO, R. V. T. **Caracterização da água de lavagem proveniente da purificação do biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química). UFPB. 2009.

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M. A química, os processos de obtenção e as especificações do biodiesel. **Revista Analytica**, n. 33, p. 72-87, 2008.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N.; *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 10, 248, 2006.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: An overview, 2005; 16 **J. Braz. Chem. Soc.** v. 16, p. 1313-1330, 2005.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; **J. Braz. Chem. Soc.** 1998.

SUZUKI, N.; OZAWA, S.; OCHI, K.; CHIKUMA, T.; WATANABE, Y.; Approaches for cesium uptake by vermiculite. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 88, n. 9, p. 1603-1605, 2013.

TEIXEIRA NETO, E.; NETO, T. A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quím. Nova**. São Paulo, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

WEGRZYN, A.; CHMIELARZ, L.; ZJEZDZALKA, P.; JABLONSKA, M.; KOWALCZYK, A.; ZELAZNY, A.; MICHALIK, M. Vermiculite-based catalysts for oxidation of organic pollutants in water and wastewater. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 10, n. 3, p. 341-352, 2013.

WEGRZYN, A.; CHMIELARZ, L.; ZJEZDZALKA, P.; JABŁOŃSKA, M.; KOWALCZYK, A.; ZELAZNY, A.; VÁZQUEZ SULLEIRO, M.; MICHALIK, M. Vermiculite-based catalysts for oxidation of organic pollutants in water and wastewater. **Acta Geodynamica et Geomaterialia**, v. 10, n.3, p. 341-352, 2013.