



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**  
**LABORATÓRIO DE CATÁLISE, ADSORÇÃO E BIOCOMBUSTÍVEIS**



**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA ARGILA VERMICULITA COMO SUPORTE E  
CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE  
SOJA E ALGODÃO**

**ERIVALDO GENUÍNO LIMA**

**Campina Grande**

**2013**

ERIVALDO GENUÍNO LIMA

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA ARGILA VERMICULITA COMO SUPORTE E CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA E ALGODÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientadora:** Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho – UFCG

**Campina Grande**

**2013**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

L732a

Lima, Erivaldo Genuíno.

Avaliação do desempenho da argila vermiculita como suporte e catalisador na reação de transesterificação dos óleos de soja e algodão / Erivaldo Genuíno Lima. – Campina Grande, 2013.

94 f. : il. Color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

"Orientação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho". Referências.

1. Argila. 2. Catalisadores. 3. Transesterificação. 4. Biocombustível. I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro. II. Título.

CDU 544.47 (043)

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA ARGILA VERMICULITA COMO SUPORTE E  
CATALISADOR NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS DE  
SOJA E ALGODÃO**

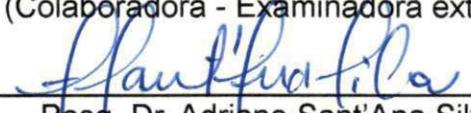
Dissertação apresentada e aprovada em 05/04/13 referente ao cumprimento das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, tendo como Banca Examinadora os seguintes membros:

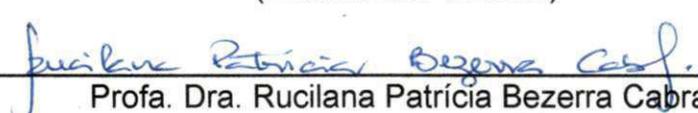
**BANCA EXAMINADORA**

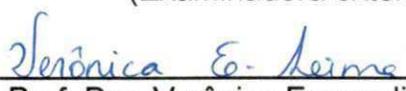


Profa. Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho  
CCT/UAEQ/ UFCG  
(Orientadora)

  
Profa. Dra. Adriana Almeida Cutrim  
CCT/UAEM/UFCG  
(Colaboradora - Examinadora externa)

  
Pesq. Dr. Adriano Sant'Ana Silva  
CCT/UAEMa/UFCG  
(Examinador externo)

  
Profa. Dra. Rucilana Patrícia Bezerra Cabral  
CCT/UAEM/UFCG  
(Examinadora externa)

  
Prof. Dra. Verônica Evangelista de Lima  
CCT/DQ/UEPB  
(Examinadora externa)

**Campina Grande - PB**

**2013**

Aos meus pais, Edivaldo e Maria do Socorro e ao meu Irmão Alberto, pelo amor, incentivo e companhia durante a minha vida. Em especial, à minha avó Severina (*in memorian*) pelos ensinamentos e pelo amor de mãe.

***Dedico.***

## AGRADECIMENTOS

Cada um que passa em nossa vida passa sozinho, pois cada pessoa é única, e nenhuma substitui outra. Cada um que passa em nossa vida passa sozinho, mas não vai só, nem nos deixa sós. Leva um pouco de nós mesmos, deixa um pouco de si mesmo. Há os que levam muito; mas não há os que não levam nada. Há os que deixam muito; mas não há os que não deixam nada. Esta é a maior responsabilidade de nossa vida e a prova evidente que nada é ao acaso. Assim agradeço:

A Deus, Pai todo poderoso que me concedeu a vida e sempre me guiou pelos caminhos, agradeço por tantas oportunidades e pelas bênçãos. Aos meus Pais e irmão pessoas mais importantes da minha vida que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado.

Aos meus familiares, avós, tios, primos, pelo incentivo durante toda a minha caminhada.

Aos meus amigos do LABCAB, LABNOV e do curso de Engenharia Química, Kleber Ricardo, Adeilton Padre, Henryli Sobreira, Paloma Martins, Fabiana Medeiros, Priscila Nobrega, Jocielys Rodrigues, Rochelia Souza, Joseane Mota, Janaina Marinho, Mitshuia Bandim, Poliana, Helton, Jaqueline e Clarice, pela companhia, apoio, momentos de alegria e compartilhamento de ideias.

Aos Alunos do Curso de Engenharia de Petróleo, Felipe Leal, Raphael Ribeiro, Rafael Gonçalves, Andressa, Maria Sammyra, Rennan, José Vinicius, Yasmin, Safyra pelos momentos de descontração e por todo o incentivo.

Aos meus amigos do LABSMAC, Adriano Sant'Ana, Patrícia Santos, Nilson, Rodrigo, Izabelle, Joelda e Pascaly, pelos momentos divertidos, pelas trocas de conhecimento e todas as aventuras compartilhadas no laboratório.

Ao meu grande Amigo Pe. Valdir Campelo, pelas conversas, apoio, força, momentos de alegria, pelo incentivo a fé e por sempre me incentivar a continuar a persistir na caminhada.

Aos grandes amigos, Ana Cláudia, Rosy, Didiu, Roselita, Sandra, Ramildo, Alane, Arthur, Jonas e Márcio Rangel, verdadeiros irmãos que Deus colocou na minha vida.

Aos mais diversos amigos, verdadeiros irmãos que fui conquistando durante toda a minha vida, amigos e professores da UEPB, amigos de Fé e amigos que cresceram ao meu lado.

A Professora Wilma Carvalho e Professora Adriana Cutrim, pela orientação, paciência e pela confiança em mim depositada.

A Professora Meiry Glaucia, pela ajuda, apoio e pelo auxílio nas caracterizações de DRX.

Aos coordenadores dos Laboratórios CERTBIO, LABSMAC, LABNOV, LCM, LACOM, LEEQ e LQB, pelas caracterizações dos catalisadores e do biodiesel concedidas.

A Maricé grande mulher que com seu sorriso e simpatia, sempre incentivando os nossos sonhos e a persistir na caminhada.

A CAPES pela concessão da Bolsa de mestrado viabilizando o andamento dos trabalhos.

Enfim, agradeço e rogo a Deus por todos que contribuíram para a minha formação e participaram de mais uma vitória na minha vida. Cada pessoa que contribuiu é fundamental e faz parte dessa história.

“Aprendi que não posso exigir o amor de ninguém...  
Posso apenas dar boas razões para que gostem de mim...  
E ter paciência para que a vida faça o resto...”  
(William Shakespeare)

“É graça divina começar bem. Graça maior persistir na caminhada certa. Mas a  
graça das graças é não desistir nunca.”  
(Dom Hélder Câmara)

“Os limites do mundo os meus pés não ultrapassam,  
mas o que de mais alto existe a minha alma alcança.”  
(Padre Fábio de Melo)

"Que a bondade do Senhor esteja sobre nós e confirme a obra de nossas  
mãos!" (Sl 90,17)

## RESUMO

A utilização de biodiesel como combustível vem apresentando potencial promissor no mundo inteiro. As reações de transesterificação ou esterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos. Um grande número de catalisadores heterogêneos vem sendo estudados, tais como, zeólitas, óxidos de metais, enzimas, resinas de troca iônica, argilas, visando sempre uma otimização do processo catalítico. O comportamento físico-químico de materiais argilosos apresenta uma atividade catalítica promissora. É importante citar que em poucos casos as argilas são ativas na sua forma natural, necessitando, quase sempre, de tratamentos para potencializar suas propriedades catalíticas. Logo, este trabalho tem como objetivo testar a argila vermiculita natural e tratada quimicamente como catalisador na reação de transesterificação dos óleos de soja e algodão visando à obtenção de biodiesel. Os catalisadores foram submetidos aos processos de impregnação com  $\text{MoO}_3$ , pilarização e ativação ácida. Após a preparação dos catalisadores, os mesmos foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Na primeira etapa do trabalho foi avaliada a eficiência dos catalisadores na reação de transesterificação dos óleos de soja e algodão, utilizando um reator batelada com pressão autógena (S1), obedecendo a uma razão molar óleo/álcool de 1/12 com 5% de catalisador, sob uma temperatura de 200°C durante 4 horas, em seguida o catalisador (vermiculita natural impregnada) VNI que obteve melhor desempenho na conversão em éster foi testado em uma sequencia de experimentos obedecendo às condições determinadas em um planejamento experimental. O biodiesel obtido pelo S1 foi caracterizado utilizando as técnicas de determinação da viscosidade cinemática e teor de éster por cromatografia gasosa. Os resultados do planejamento apontaram que a temperatura é a variável de maior influência na conversão dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos. Esse melhor desempenho do catalisador VNI pode ser justificado pela presença do óxido de molibdênio na superfície da argila e pela provável ativação dos sítios ácidos ocorridos durante o tratamento térmico que a mesma

foi submetida. Após os testes do planejamento foi avaliada a influência da agitação do sistema e a reutilização do catalisador, mostrando que a agitação tem grande influência na reação e que o catalisador VNI pode ser utilizado em mais de um ciclo reacional consecutivo.

**Palavras-chave:** Argila, Catalisadores, Transesterificação, Biocombustível.

## ABSTRACT

The use as biodiesel fuel has shown promising potential in the world. The transesterification or esterification of fats or oils is carried out in the presence of acidic catalysts, basic or enzymatic. A large number of heterogeneous catalysts have been studied, such as zeolites, metal oxides, enzymes, ion exchange resins, clays, always aiming at an optimization of the catalytic process. The physico-chemical behavior of clay materials presents a promising catalytic activity. It is important to mention that in a few cases the clays are active in their natural form, requiring almost always treatments to enhance their catalytic properties. Therefore, this study aims to test the natural clay vermiculite and treated chemically as catalysts for the transesterification of soybean oil and cotton in order to obtain biodiesel. The catalysts were subjected to the impregnation process with  $\text{MoO}_3$ , pillaring and acid activation. After preparation of the catalysts, they were characterized using the following techniques: X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM) and Spectroscopy in the Region of Fourier Transform Infrared (FTIR). In the first stage of the study was to evaluate the efficiency of the catalysts in the transesterification of soybean oil and cotton, using a batch reactor with autogenous pressure (S1), according to a molar ratio oil / alcohol 1/12 with 5 % catalyst under a temperature of  $200^\circ\text{C}$  for 4 hours, then the catalyst (natural vermiculite soaked) NIV that performed better in the conversion to ester was tested in a sequence of experiments obeying certain conditions in an experimental design. Biodiesel obtained by S1 was characterized using the techniques of determination of kinematic viscosity and ester content by gas chromatography. The planning results showed that the temperature is the variable most influential in the conversion of triglycerides to ethyl esters. This improved catalyst performance VNI can be explained by the presence of molybdenum oxide on the surface of the clay and by activation of the acid sites likely occurred during the heat treatment that it has undergone. After testing planning to study the effect of stirring, and reuse of the catalyst, showing that the unrest has great influence on the reaction and the catalyst NIV can be used in more than one consecutive reaction cycle.

**Keywords:** Clay, Catalysts, Transesterification, Biofuel.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da reação de esterificação. ....	28
Figura 2 - Esquema da reação de transesterificação. ....	29
Figura 3 - Estrutura 2:1 da vermiculita.....	34
Figura 4 - Estrutura cristalina hidratada da Vermiculita.....	35
Figura 5 - Curva de difração de Raios X da argila vermiculita natural. ....	36
Figura 6 - Espectro na região do infravermelho da argila vermiculita. ....	37
Figura 7 - Esquema do processo de pilarização das argilas.....	41
Figura 8 - Fluxograma do processo de pilarização da argila. ....	47
Figura 10 - Fluxograma do processo de ativação ácida. ....	48
Figura 9 - Ilustração do processo de impregnação da vermiculita por óxido de molibdênio .....	49
Figura 11 - Reator batelada utilizado na síntese do biodiesel.....	52
Figura 12 - Reator químico de alta pressão.....	56
Figura 13 - Curvas de difração de raios X das argilas VN e VNI. ....	57
Figura 14 - Curvas de Difração de raios X das argilas VP e VPI. ....	58
Figura 15 - Curvas de difração de raios X das argilas VA e VAI. ....	60
Figura 16 - Composição química dos principais óxidos.....	63
Figura 17 - Espectro na região do infravermelho das argilas VN e VNI.....	64
Figura 18: Espectro na região do infravermelho das argilas VP e VPI.....	65
Figura 19: Espectro na região do infravermelho das argilas VA e VAI. ....	65
Figura 20 - Micrografia das argilas VN (a) e VNI (b) com ampliação de 5000X .....	66
Figura 21 - Micrografia das argilas VP (a) e VPI (b) com ampliação de 5000X .....	67
Figura 22 - Micrografia das argilas VA (a) e VAI (b) com ampliação de 5000X.. ..	67
Figura 23 - Gráfico da redução da viscosidade e conversão para o óleo de soja.....	68
Figura 24 - Gráfico da redução da viscosidade e conversão para o óleo de algodão.....	70
Figura 25 – Gráfico de Pareto para Conversão (%) na reação de transesterificação do óleo de soja.....	73

Figura 26 - Gráfico de Pareto para Conversão (%) na reação de transesterificação do óleo de algodão.....	74
Figura 27 - Superfície de resposta para a variação de temperatura e tempo (soja).....	76
Figura 28 - Superfície de resposta para a variação de temperatura e catalisador (soja).....	76
Figura 29 - Superfície de resposta para a variação de temperatura e tempo (algodão).....	77
Figura 30 - Superfície de resposta para a variação de temperatura e catalisador (algodão).....	77
Figura 31 - Curvas de difração de raios X das argilas VNI e VNIR.....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel B100.....	25
Tabela 2 - Análise química da argila vermiculita. ....	37
Tabela 4 - Níveis reais das variáveis do planejamento fatorial $2^3$ . ....	53
Tabela 5 - Matriz dos ensaios do planejamento fatorial $2^3$ incluindo o ponto central. ....	53
Tabela 6 - Argilas e seus respectivos espaçamentos interlamelares. ....	61
Tabela 7 - Análise química dos catalisadores .....	62
Tabela 8 - Viscosidade e conversão para o óleo de soja. ....	68
Tabela 9 - Viscosidade e conversão para o óleo de algodão. ....	70
Tabela 10 - Planejamento experimental $2^3$ com os pontos centrais para o óleo de soja. ....	72
Tabela 11 - Planejamento experimental $2^3$ com os pontos centrais para o óleo de algodão. ....	72
Tabela 12 - Resultado da ANOVA para a conversão com o óleo de soja. ....	75
Tabela 13 - Resultado da ANOVA para a conversão com o óleo de algodão... ..	75
Tabela 14 - Viscosidade e conversão para o sistema com agitação. ....	78
Tabela 15 - Viscosidade e conversão para os catalisadores VNI e VNIR. ....	79

## SIGLAS E ABREVIATURAS

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : Trióxido de alumínio III

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : Cloreto de Alumínio Hexa hidratado

ANOVA: Análise de variância

ANP: Agência Nacional de Petróleo

ATR: Attenuated Total Reflectance

BET: Brunauer Emmet-Teller

CERTBIO: Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais

DRX: Difração de Raios X

EDX: Energia Dispersiva de Raios X

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ : Trióxido de Ferro III

FTIR: Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier

HCl: Ácido Clorídrico

K: Constante do tubo capilar

KOH: Hidróxido de Potássio

LABCAB: Laboratório de Catálise Adsorção e Biocombustíveis

LABNOV: Laboratório de Novos Materiais

LABSMAC: Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos

LCM: Laboratório de Caracterização de Materiais

LEEQ: Laboratório de Engenharia e Eletroquímica

LQB: Laboratório de Química e Biomassa

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

$\text{MoO}_3$ : Trióxido de Molibdênio

NaOH: Hidróxido de Sódio

RMN 1H: Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

RV: Redução da Viscosidade

S1: Sistema 1

t: Tempo de escoamento

V: Viscosidade

VA: Vermiculita Ácida

VAI: Vermiculita Ácida Impregnada

VE: Viscosidade Encontrada

VN: Vermiculita Natural

VNI: Vermiculita Natural Impregnada

VNIR: Vermiculita Natural Impregnada reutilizada

VO: Viscosidade do óleo refinado

VP: Vermiculita Pilarizada

VPI: Vermiculita Pilarizada Impregnada

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1 OBJETIVOS.....	22
<b>1.1.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>22</b>
<b>1.1.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>22</b>
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>23</b>
2.1 BIODIESEL .....	23
<b>2.1.1 Histórico do Biodiesel</b> .....	<b>23</b>
2.2 ÓLEOS VEGETAIS .....	26
<b>2.3.1 Esterificação</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3.2 Transesterificação</b> .....	<b>29</b>
2.4 CATALISADORES PARA A OBTENÇÃO DE BIODIESEL .....	30
2.5 ARGILAS.....	32
<b>2.5.1 Vermiculita</b> .....	<b>33</b>
<b>2.5.2 Argila como Catalisador</b> .....	<b>38</b>
2.6 TRATAMENTOS QUÍMICOS .....	40
<b>2.6.1 Pilarização</b> .....	<b>40</b>
<b>2.6.2 Ativação Ácida</b> .....	<b>41</b>
<b>2.6.3 Impregnação de Metais</b> .....	<b>42</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
3.1 MATERIAIS .....	44
<b>3.1.1 Materiais Argilosos</b> .....	<b>44</b>
3.2 METODOLOGIA .....	46
<b>3.2.1 Síntese dos Catalisadores</b> .....	<b>46</b>
<b>3.2.2 Caracterização dos Catalisadores</b> .....	<b>49</b>
<b>3.2.3 Teste catalítico</b> .....	<b>51</b>
<b>3.2.4 Planejamento Experimental</b> .....	<b>52</b>

<b>3.2.5 Caracterização do óleo e do Biodiesel .....</b>	<b>54</b>
<b>3.2.6 Teste com Agitação no Sistema reacional.....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.7 Reutilização do Catalisador.....</b>	<b>56</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1.1 Difração de Raios X.....</b>	<b>57</b>
<b>4.1.2 Energia Dispersiva de raios X (EDX) .....</b>	<b>62</b>
<b>4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>64</b>
<b>4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura .....</b>	<b>66</b>
<b>4.2 ETAPA 2: TESTES CATALÍTICOS.....</b>	<b>68</b>
<b>4.3 ETAPA 3: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>71</b>
<b>4.4 ETAPA 4: UTILIZAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL COM AGITAÇÃO .....</b>	<b>78</b>
<b>4.5 ETAPA 5: REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR.....</b>	<b>78</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>81</b>
<b>6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>92</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização do biodiesel, como combustível substituinte ao diesel derivado de petróleo, tem apresentado grande destaque mundial, devido a sua enorme contribuição ao meio ambiente, como a redução qualitativa e quantitativa dos níveis de poluição ambiental, e por se apresentar como fonte estratégica de energia renovável. No cenário brasileiro, o seu uso pode também reduzir a dependência de importação deste combustível (FROEHNER, S; LEITHOLD, J; JÚNIOR, L. F. L ; 2007).

Além da grande contribuição ambiental, o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes fontes lipídicas, que de maneira geral, resumem-se em gordura animal e óleos vegetais degomado ou usado, tais como óleo de soja, mamona, babaçu, algodão, entre outros (SILVA, A. S, 2011).

Na produção de biodiesel comercial, o método mais utilizado, faz uso de catalisadores homogêneos alcalinos, como por exemplo, hidróxido de sódio (NaOH) e potássio (KOH), por meio da reação de transesterificação ou esterificação. O uso destes catalisadores nesta reação se deve principalmente à sua elevada eficiência e baixo custo. Entretanto esses catalisadores apresentam algumas desvantagens como à dificuldade na sua reutilização, recuperação da glicerina, risco de contaminação do produto e gasto elevado de água para purificação do biodiesel.

Com o objetivo de minimizar os principais problemas do processo homogêneo, várias pesquisas têm sido realizadas com o propósito de identificar os melhores catalisadores heterogêneos. Destaca-se que os catalisadores utilizados na rota heterogênea são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes e os custos no processo (CRUZ, R. S; LOBO, I. P; FERREIRA, S. L. C; 2009).

Como catalisadores heterogêneos destaca-se as zeólitas, óxidos de metais, enzimas, resinas de troca iônica e as argilas. As argilas, por possuírem propriedades adequadas, abundância e serem de fácil manuseio, apresentam uma vasta aplicabilidade. Esses materiais apresentam elevado poder adsorvente e podem ser empregadas como peneiras moleculares; agentes

descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais; suportes catalíticos; agente de filtração; adsorventes de óleos em água; em reações de obtenção de biocombustíveis, entre outros empregos (SANTOS, C. P. F; MELO, D. M. A; MELO, M. A. F; SOBRINHO, E. V; 2002).

A superfície externa das argilas pode ser modificada por tratamentos químicos e/ou térmicos, os quais podem influenciar na atividade catalítica. Ressalta-se que tratamentos muito fortes podem diminuir a sua atividade podendo possivelmente destruir a estrutura cristalina da argila. É importante citar que em poucos casos as argilas são ativas na sua forma natural, necessitando, quase sempre, de tratamentos químicos baseados na sua capacidade de troca iônica. (SILVA; A. A; 2008).

Dentre os mais diversos tipos de argilas existentes, encontra-se a vermiculita, composta por argilominerais hidratados de ferro, magnésio e alumínio do grupo das esmectitas, apresentando uma elevada capacidade de troca iônica, semelhante a algumas argilas e as zeólitas, possui um alto poder adsorvente, podendo ser utilizada em processos de remoção de contaminantes orgânicos e nas águas residuais contendo sais dissolvidos (COSTA, G. E. L; NEUMANN, R.; 2009).

Desta forma, a proposta deste trabalho foi motivada por diversos aspectos, que envolvem desde os tratamentos químicos, condições reacionais e o desempenho da argila como suporte e catalisador na reação de transesterificação.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho catalítico da argila vermiculita natural e tratada quimicamente como suporte e catalisador na reação de transesterificação dos óleos de soja e algodão.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a estrutura e a morfologia da vermiculita natural e tratada quimicamente;
- ✓ Avaliar o desempenho dos suportes e catalisadores obtidos com vermiculita na transesterificação etílica dos óleos de soja e algodão;
- ✓ Avaliar a conversão dos ésteres através da determinação da viscosidade cinemática e análises cromatográficas.
- ✓ Otimizar a reação de transesterificação etílica por meio de um planejamento experimental;
- ✓ Avaliar o efeito da agitação na reação;
- ✓ Avaliar o reuso do catalisador, bem como sua estrutura após a reação.

## **2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **2.1 BIODIESEL**

#### **2.1.1 Histórico do Biodiesel**

No fim do século XIX, Rudolph Diesel, inventor do motor diesel, utilizou em seus ensaios o petróleo e o óleo de amendoim. Ele acreditava que esse motor poderia ser alimentado com óleos ou gorduras e contribuir para o desenvolvimento da agricultura nos países que os utilizassem. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível preferencial para esses motores (SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P; 2007).

A crise do petróleo tem incentivado à substituição total ou parcial de combustíveis a partir de óleos e gorduras. Destaca-se que os diversos combustíveis alternativos, devem apresentar propriedades físico-químicas mais próximas a dos combustíveis fósseis. Diversos países procuraram, durante a segunda guerra mundial, por alternativas energéticas, surgindo na Bélgica, à idéia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível, atualmente conhecido como biodiesel (SUAREZ, P.A.Z.; e MENEGHETTI, S.M.P; 2007).

Biodiesel é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente o combustível de origem fóssil, de acordo com a definição para biodiesel adotada na Lei nº 11.097, de 13 de setembro de 2005.

O biodiesel apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e apresenta menor quantidade de emissões durante o processo de combustão. Como também, o biodiesel fornece uma quantidade de energia cerca de 10 % menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Por

apresentar maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado redução no desgaste das partes móveis do motor (CRUZ, R. S; LOBO, I. P; FERREIRA, S. L. C, 2009).

No Brasil, desde a década de 20, estudos já apontavam o biodiesel como uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo e um novo mercado para as oleaginosas.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) em 2005 teve um papel decisivo na implantação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel que em seis anos permitiu que todo diesel vendido no país passasse a conter 5% de biodiesel puro. Ela estabelece normas e autoriza o funcionamento das usinas produtoras, fiscaliza a estocagem, autoriza exportação e importação (ANP, 2012).

O biodiesel deve atender às especificações técnicas da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) como sendo um produto único, sem necessidade da definição da origem do óleo vegetal ou qual o tipo de álcool que foi utilizado na produção. Logo, para garantir a qualidade do produto um conjunto de propriedades físico-químicas (Tabela 1) são exigidas pela ANP para que o mesmo garanta a sua adequação ao uso em motores do ciclo diesel (LIMA, L. C. O.; RODRIGUES, F. A.; 2008).

Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel são divididos em dois grupos, o primeiro contém aspectos gerais, os quais podem ser usados também como referência para o combustível diesel, o segundo refere-se à composição química e às purezas dos ácidos graxos presentes. Dentre os vários parâmetros, a viscosidade e o teor de éster apresentam-se como as principais propriedades, em virtude da influência direta na qualidade do combustível, visto que são responsáveis pelo controle do bombeamento e da circulação do combustível na câmara de injeção (SILVA, A. A; 2008).

Tabela 1 - Especificações do biodiesel B100.

<b>CARACTERÍSTICA</b>	<b>UNIDADE</b>	<b>BRASIL / ANP 14/2012 / LIMITE</b>
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20° C	kg/m <sup>3</sup>	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	380
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, mín	% massa	96,5
Resíduo de carbono	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas, máx	% massa	0,020
Enxofre total, máx	mg/kg	10
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, Max.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C,.	-	1
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20
Triacilglicerol, máx	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade à oxidação a 110°C	h	6

Fonte: ANP (2012).

## 2.2 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos e gorduras são substâncias classificadas como lipídeos, sendo encontradas em tecidos animais ou vegetais. São misturas constituídas por diversos compostos, tais como monoacilglicerídeos, diacilglicerídeos ou triacilglicerídeos. Os triacilglicerídeos são hidrolisados liberando os ácidos graxos e a glicerina (SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R.; WOLF, C.R.; 2007).

De um modo geral, os óleos são definidos como substâncias líquidas a temperatura ambiente, enquanto que as gorduras caracterizam-se como substâncias sólidas. A diferença entre os óleos e as gorduras está no ponto de fusão. Os óleos e as gorduras podem se transformar em ésteres; produtos da reação entre o glicerol e um ácido carboxílico graxo (FEITOSA, A. C.; 2012).

A escolha do óleo para a produção de biodiesel dependerá de diversos fatores, que vão desde os econômicos, passando pelos agrônômicos, até o social. O biodiesel pode ser obtido a partir de óleo de algodão, milho, soja, gergelim, amendoim, pião manso, sebo bovino, banha de porco, gordura de galinha e de peixe, óleo de microalgas, óleo de fritura, gordura hidrogenada, gordura de esgoto, óleo de oiticica, andiroba, copaíba, entre outros (SILVA, A. S.; 2011).

O biodiesel pode ser formado a partir de óleos vegetais e gorduras animais, onde consistem em moléculas de triacilglicerídeos, constituídas de três moléculas de ácidos graxos de cadeias longas ligadas a uma molécula de glicerol. Ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia curta (2 a 4 átomos de carbono), média (6 a 10 átomos de carbono) ou longa (acima de 12 átomos de carbono), podendo conter insaturações na cadeia e também podem apresentar ramificações. Os ácidos graxos mais comuns são os que apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono na cadeia (MILINSK, M. C.; 2007). No Brasil, tem-se destacado a produção de biodiesel a partir dos óleos de soja e de algodão.

A soja é pioneira em produção no mercado brasileiro, por ser adequada ao clima do país e já ocupa cerca de 43% do território brasileiro. A soja é tradicionalmente utilizada na produção de óleo vegetal e de ração animal, mas

seu potencial nutricional e o auxílio na redução de riscos de doenças crônicas e degenerativas têm provocado um aumento no seu consumo. A soja vem ganhando novas aplicações e usos não alimentares, dentre eles, destaca-se: a utilização de óleo de soja em lubrificantes industriais, tinta para impressão em gráfica, polímeros, compostos que substituem a madeira, usos na indústria de cosméticos, na produção de biocombustíveis, elaboração de protetores solares e cremes com ação antioxidante local. Todas essas aplicações contribuem para a existência de um mercado promissor associado também com a abundância dessa oleaginosa no Brasil (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2012). O óleo de soja é rico em ácidos graxos poli-insaturados. Os principais ácidos graxos que compõem o óleo soja são: ácido palmítico, ácido oleico (Ômega 9), ácido linoleico (Ômega 6), ácido linolênico (Ômega 3), ácido palmitoléico, ácido esteárico, aos quais se atribuem benefícios ao organismo humano (MISSÃO, M. R.; 2006).

O algodão tem seu maior valor na pluma, produto utilizado para a fabricação de roupas, acessórios e demais produtos. O óleo obtido é extraído da semente que também é conhecida como caroço do algodão. O óleo de algodão contém uma mistura de ácidos graxos saturados e insaturados, tendo como os principais ácidos graxos, o palmítico, oléico e o linoleico. A produção industrial deste óleo é bastante antiga, tendo sido consumido em larga escala no Brasil, e reduzido com o aumento da produção de soja. Em função de sua composição, o óleo de algodão tem várias aplicações industriais, sendo algumas delas: na indústria alimentícia, produção de cosmético, produção de fármacos, lubrificantes de motores, margarinas, biscoitos, chocolates, sabões e Graxas (EMBRAPA, 2003).

Esses óleos são utilizados em vários segmentos industriais, como alimentos, fabricação de fármacos, química fina, entre outras. Apresentam uma grande contribuição tecnológica para o país principalmente quando são empregados na produção de biocombustíveis, incentivando a redução a dependência do uso dos derivados do petróleo, motivando o agronegócio e o cultivo dessas oleaginosas. O biocombustível cria um novo mercado para os óleos vegetais, servindo como suporte às políticas governamentais na área social e ambiental.

## 2.3 SÍNTESE DO BIODIESEL

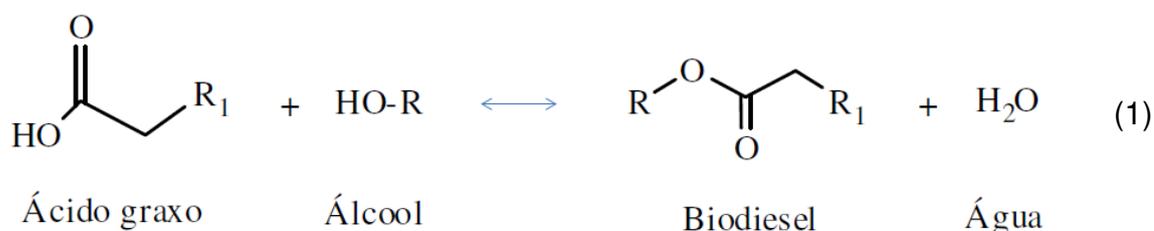
O biodiesel é definido como sendo um derivado mono-álquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores de ciclo diesel) (RAMOS, L. P.; et al, 2011).

O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos, dentre os quais destacam-se a transesterificação de óleo vegetal ou a esterificação de um ácido graxo com um álcool de baixo peso molecular, como etanol ou metanol, através de uma reação catalisada um catalisador homogêneo ou heterogêneo (SOUZA, et al, 2010).

### 2.3.1 Esterificação

A reação de formação de ésteres através de ácidos graxos é denominada esterificação, que consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto (Figura 1). A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (CARDOSO, 2008).

Figura 1 - Esquema da reação de esterificação.



Fonte: Pelisson, 2008.

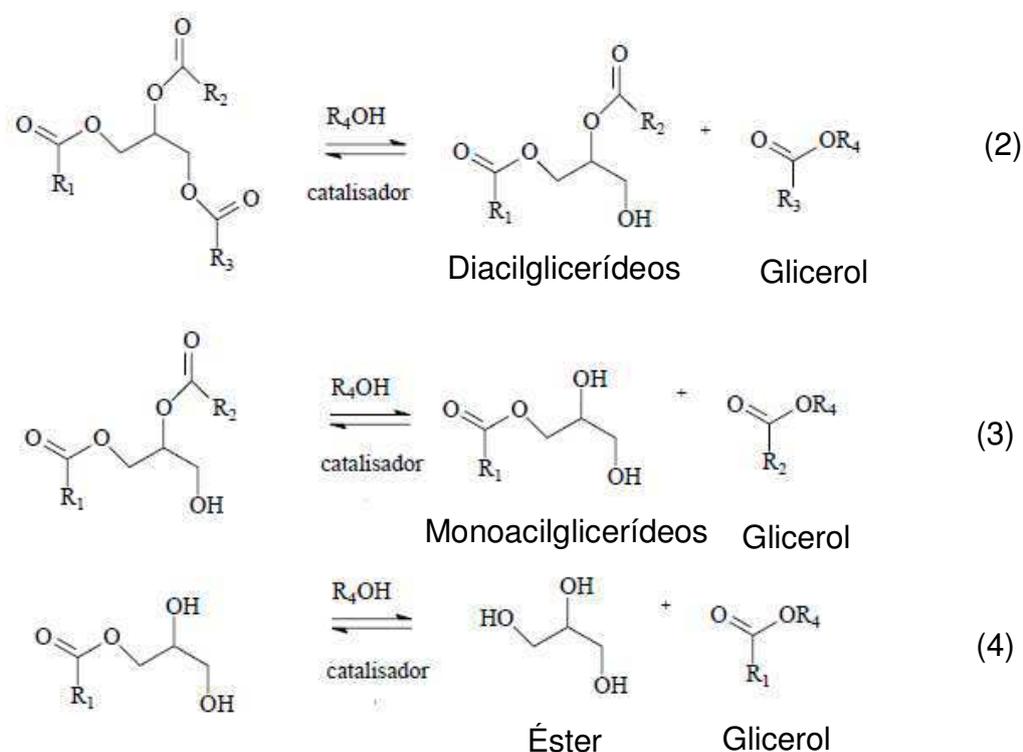
A reação de esterificação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois

métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (LEÃO, L. S.; 2009).

### 2.3.2 Transesterificação

Na transesterificação de óleos vegetais, um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerol (ENCARNAÇÃO, A. P. G.; 2008). A reação de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel (ésteres metílicos e ou ésteres etílicos de ácidos graxos) é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados intermediários como, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e éster como produto final (reações 2,3 e 4). Considerando a reversibilidade da reação, haverá sempre a presença dos triacilglicerídeos que não reagiram, estando presentes no produto final (Figura 2).

Figura 2 - Esquema da reação de transesterificação.



Fonte: Pelisson, 2008.

Onde,  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  são radicais orgânicos e  $R_4$  os radicais metil ou etil.

Dentre os álcoois empregados na transesterificação de óleos e gorduras, os mais utilizados são metanol e etanol. O metanol é mais amplamente aplicado na produção de biodiesel em escala comercial e, por ser mais reativo, implica em menor temperatura e tempo de reação. O etanol, além de ter produção consolidada no Brasil, não apresenta toxicidade comparado ao metanol, é renovável e produz biodiesel com maior número de cetano e lubricidade. A utilização do etanol apresenta a desvantagem de promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação (CRUZ, R. S; LOBO, I. P; FERREIRA, S. L. C, 2009).

## 2.4 CATALISADORES PARA A OBTENÇÃO DE BIODIESEL

A transesterificação e esterificação são reações que podem ser executadas na ausência ou na presença de catalisadores, sejam estes homogêneos ou heterogêneos. Entretanto, o tempo e o custo energético envolvido, para a finalização destas reações sem catalisadores, às tornam inviáveis (OTERA, J.; NISHIKIDO, J.; 2010).

O método mais usado para a produção de biodiesel é a transesterificação na presença de um catalisador homogêneo alcalino, como o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). Os pontos negativos, quanto ao uso de catalisadores homogêneos na obtenção de biodiesel estão relacionados com os altos custos na utilização de energia e insumos, geração de efluentes e ainda por apresentarem limitações devido à formação de sabão e pela neutralização dos ácidos livres presentes no óleo (SILVA, J, D, S.; 2010).

Lima *et al.* (2012) analisaram a influencia de variáveis na síntese de biodiesel utilizando óleo girassol refinado o qual foram avaliados parâmetros do processo de transesterificação como tempo (30 e 60 minutos), velocidade de rotação na síntese (100 e 200 rpm), razão molar do etanol (6:1 e 12:1), tipo de catalisador (KOH e NaOH), proporções do catalisador (0,2% e 0,8%) e temperatura (35 e 55°C). Para determinação das condições experimentais que possibilitem melhores rendimentos foi realizado um planejamento experimental fatorial fracionário, em duplicata. Os resultados indicaram que os melhores

parâmetros de síntese foram: 0,2 % de KOH (catalisador), 30 minutos, 200rpm e razão molar 6:1 a 35 °C.

Os catalisadores heterogêneos simplificam e economizam as etapas de tratamento do produto, podem ser facilmente separados do sistema por filtração e podem ser também reutilizados, além disso, o sabão não é formado com a neutralização dos ácidos graxos livres. Em contra partida, o seu desempenho é ainda desfavorável quando comparado aos catalisadores homogêneos básicos (REZENDE, et al, 2005).

Na literatura é reportado um grande número de pesquisas que buscam aperfeiçoar a utilização de catalisadores heterogêneos, buscando a obtenção de um material eficiente e que seja adequado a reação.

Souza, et al, (2010) utilizaram sílica suportada com potássio para a obtenção de biodiesel. O catalisador foi obtido a partir da sílica gel impregnada com citrato de potássio, calcinada a 450 °C por 4 horas. Foi utilizado de 6 e 20 % do catalisador na reação de transesterificação, usando óleo de soja e metanol na proporção 1:15. Os resultados mostraram que a sílica potássica é eficiente para o processo. O acompanhamento cinético foi realizado pela retirada de amostras no decorrer da reação para análises de RMN 1H e viscosidade dinâmica a 25 °C. Os estudos de RMN 1H e de viscosidade indicaram que a sílica potássica 6 % (em relação à massa do óleo), atendeu satisfatoriamente em 24 h e esse tempo é diminuído para 6 horas quando se emprega 20 % da sílica potássica. A análise da viscosidade dos biodieseis mostraram uma diminuição significativa em relação à viscosidade do óleo de Soja (47,2 cP, 25 °C) quando utilizou-se 20% de catalisador apresentado uma viscosidade igual a (4,5 cP, 25°C).

Silva, A. S. (2011), avaliou a eficácia dos catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub> suportados em MCM-41 na reação de transesterificação e esterificação. Os catalisadores foram sintetizados pelo método de dispersão física em três concentrações distintas (1, 3 e 5% em massa) e foram caracterizados por DRX, FTIR, análise textural e EDX. Por meio de um planejamento fatorial 2<sup>3</sup> avaliou-se os efeitos das variáveis independentes: temperatura, razão molar de óleo:álcool e concentração de catalisador, sobre as variáveis dependentes éster e de triacilglicerídeo, na reação de transesterificação. Na reação de

esterificação avaliou-se os efeitos destas variáveis sobre a conversão dos ácidos graxos livres em éster. O procedimento de dispersão física dos óxidos foi viável para síntese dos catalisadores em estudo. O catalisador 5%MoO<sub>3</sub>-MCM-41 apresentou melhor desempenho tanto para a transesterificação etílica e metílica como para a esterificação metílica, com conversão de cerca de 53, 48,1 e 78,7%, respectivamente. Para a reação de esterificação etílica o catalisador 3%MoO<sub>3</sub>-MCM-41 apresentou a maior conversão, cerca de 67,9%. O catalisador NiO-MCM-41 não apresentou atividade catalítica nas reações estudadas.

Feitosa (2012), estudou o ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> impregnado por via úmida com CuO e KI para a obtenção de biodiesel, por meio das reações de esterificação e transesterificação metílica do óleo de soja. As características estruturais e morfológicas das amostras foram avaliadas por: Difração de raios X, fluorescência de raios X, infravermelho com transformada de Fourier, análise granulométrica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, análise termogravimétrica, teor de carbono e análise textural. Os testes catalíticos de bancada foram conduzidos com razão molar 6/1 óleo/metanol na transesterificação e 4/1 ácido graxo/metanol na esterificação, utilizando 15% de catalisador em todas as reações. Os produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa e índice de acidez. Os resultados de conversão das amostras impregnadas mostraram que a impregnação foi eficiente, aumentando em 20% a conversão em biodiesel no processo de esterificação e no processo de transesterificação à amostra impregnada com potássio apresentou conversão superior às demais em 4%.

Os catalisadores baseados em argilas apresentam características importantes, como facilidade na recuperação, condições experimentais de operação brandas, ganhos em seletividade e conversão.

## 2.5 ARGILAS

As argilas são comumente definidas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que, quando umedecidos com água, apresentam plasticidade. De modo geral, o termo *argilas* refere-se às partículas do solo que

possuem diâmetro inferior a 2  $\mu\text{m}$  e das quais podem fazer parte diferentes tipos de minerais: silicatos lamelares de magnésio e de alumínio (filossilicatos), quartzo, feldspato, carbonatos, óxidos metálicos e até mesmo matéria orgânica. Os diferentes grupos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam, formando as lamelas: 1:1 – na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; e 2:1 – na qual uma folha octaédrica está no meio de duas folhas tetraédricas. O tipo mais comum e abundante de argila é a caulinita, 1:1. Entre as argilas 2:1, encontram-se as Montmorilonitas, Vermiculitas e Atapulgitas (NETO, E. T; NETO, A. A. T; 2009).

As argilas são empregadas numa série de produtos, por possuir propriedades adequadas, pela abundância e por ser de fácil manuseio. Apresentam poder adsorvente, podem ser empregadas como peneiras moleculares, como agentes descorantes e clarificantes de óleos vegetais e minerais, como suportes catalíticos, como agente de filtração, como adsorventes de óleos em água, etc. Entretanto, seu uso na adsorção depende de diversos fatores, tais como pH, tipo e concentração do metal adsorvido, tempo de adsorção, além das características da argila a ser usada (SANTOS, C. P. F; MELO, D. M. A; MELO, M. A. F; SOBRINHO, E. V; 2002).

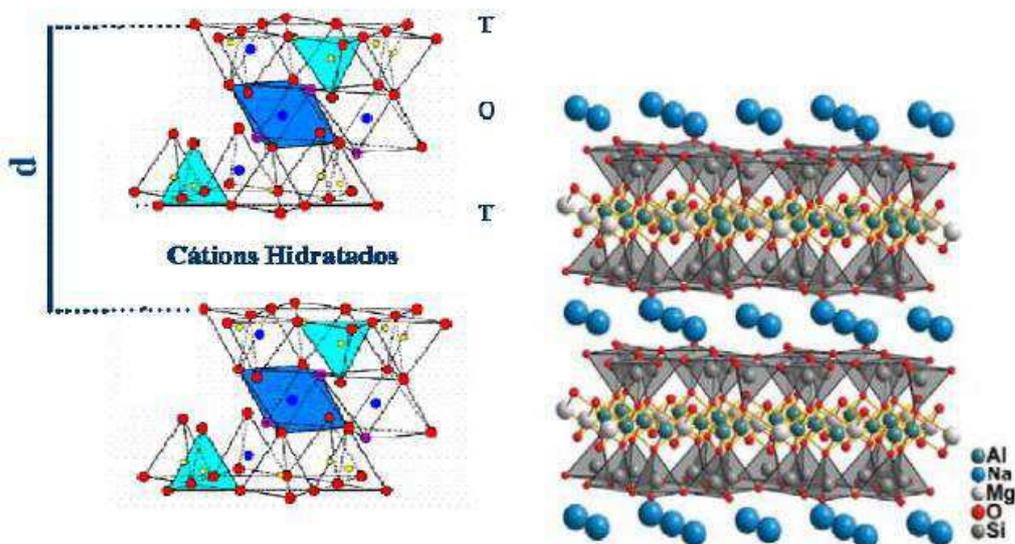
### 2.5.1 Vermiculita

A Vermiculita é um grupo de filossilicatos hidratados de ferro, magnésio e alumínio do grupo das esmectitas cuja fórmula molecular pode ser expressa por  $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al})_3[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Assim como as micas, possui clivagem basal perfeita, o que lhe confere a capacidade de dividir-se em lâminas. Sua estrutura compreende arranjos de uma folha octaédrica entre duas folhas tetraédricas, empilhados por cátions interlamelares (particularmente Mg, mas também Na, K e Ca) hidrolisados (COSTA, G. E.L; NEUMANN, R.; 2009).

A estrutura cristalina (Figura 3) lamelar é formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado)

entre elas. Os grupos tetraédricos e octaédricos têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , eventualmente  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , nos grupos tetraédricos, e  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ , eventualmente  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Li}^{+}$ , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica (UGARTE, et al, 2005).

Figura 3 - Estrutura 2:1 da vermiculita.



Fonte: Wanderley, 2009.

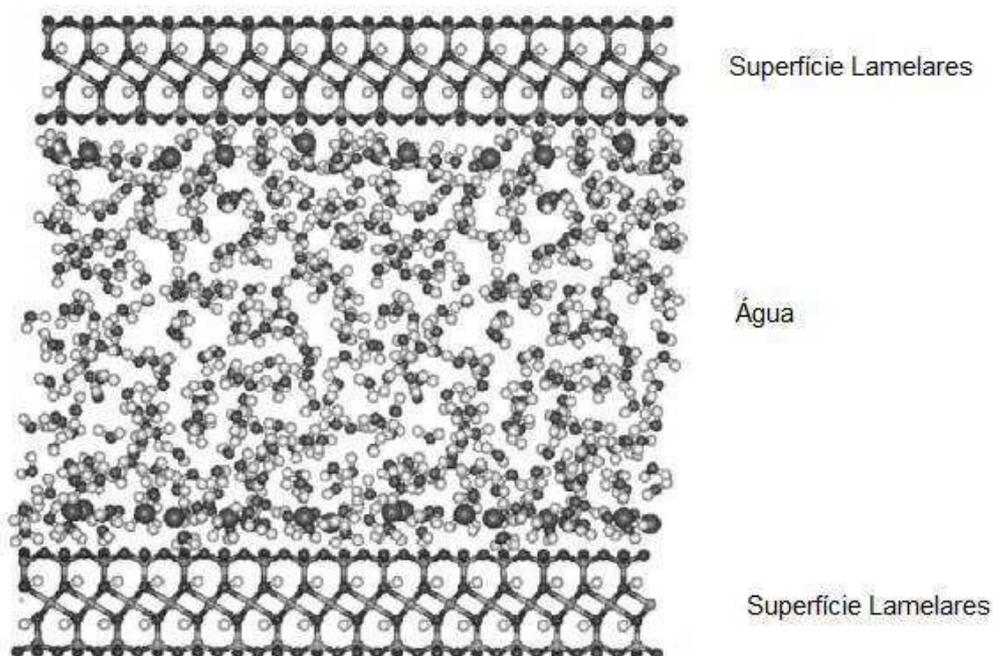
Onde,  $d$  é o espaçamento interlamelar, T é a abreviação de Tetraedro e O de octaedro.

A excelente capacidade de troca catiônica é uma importante característica da vermiculita. Este comportamento pode ser explicado devido à presença de íons positivos como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$  nos sítios interlamelares. As ligações desses íons, presentes no espaço entre as camadas de tetraedro-octaedro-tetraedro, são relativamente fracas, permitindo sua remoção e substituição estequiométrica sem alteração da estrutura de tais camadas (OLIVEIRA, M. M.; 2008).

A Vermiculita tem a sua estrutura composta por superfícies lamelares de silicatos, intercaladas com camadas de água (Figura 4). Quando aquecida entre 650 e 1000°C apresenta uma curiosa propriedade de expansão, atribuída à brusca transformação da água em vapor onde a pressão exercida pelo vapor promove o afastamento das lamelas e uma deformação axial do mineral. Este

fenômeno, chamado de esfoliação, promove um aumento no volume inicial do mineral bruto, que pode variar entre 15 e 25 vezes (JUNIOR, et al, 2007).

Figura 4 - Estrutura cristalina hidratada da Vermiculita.



Fonte: Wanderley, 2009.

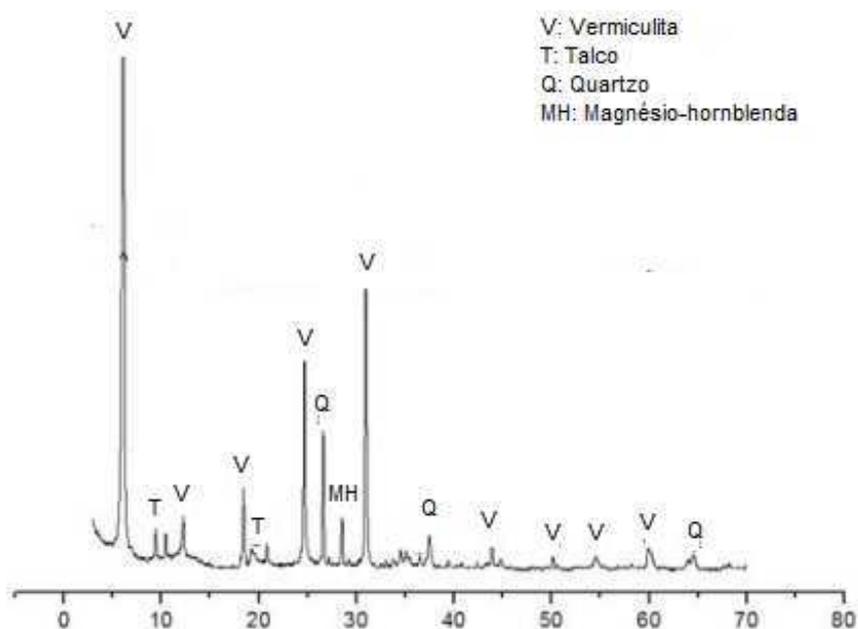
A utilização da Vermiculita como material adsorvente tem-se mostrado promissora, devido às propriedades de troca iônica que esse material possui. Estas são semelhantes às das zeólitas e de algumas argilas, podendo ser utilizada na remoção de compostos orgânicos poluentes derramados em superfícies de águas doce ou salgada. Quando modificada por tratamento químico ou físico a vermiculita adquire propriedades catalíticas interessantes podendo ser aplicada em reações de produção de biocombustíveis (UGARTE, et al, 2004).

Na estrutura cristalina da vermiculita um grande número de minerais pode surgir em camadas mistas interestratificadas de mica-vermiculita e clorita-vermiculita, como também frações ternárias e quaternárias de vermiculita como illita, clorita e/ou montmorilonitas podem aparecer na composição final. Todos estes fatos contribuem para a existência de uma grande variedade de argilominerais na estrutura cristalina. Assim numa mesma ocorrência ou jazida poderá apresentar diferentes composições, trazendo bastante dificuldade na

caracterização mineralógica das vermiculitas (SOUZA SANTOS, 1992).

Estudos de caracterização por meio da técnica de difratometria de raios X, desenvolvidos por UGARTE (2005) mostraram que as vermiculitas de Santa Luzia (PB) são compostas de camadas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas (talco, magnésio, quartzo) e que, dependendo do teor dessas impurezas, podem interferir no processo de expansão da vermiculita, estas fases mineralógicas são facilmente identificadas por difração de raios X. Na figura 5 são apresentadas as principais fases que compõem a vermiculita.

Figura 5 - Curva de difração de Raios X da argila vermiculita natural.



Fonte: Ugarte, (2005).

A vermiculita possui uma faixa de composições, que depende da composição da mica que a originou, da variação química durante o intemperismo e da troca iônica durante o processo de formação. A vermiculita proveniente do município de Santa Luzia (PB) tem em destaque a presença dos óxidos de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como predominantes na sua composição e estão presentes em estruturas do tipo tetraédricas e octaédricas. Os óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  são responsáveis pela coloração marrom da argila. Os elementos potássio (K) e magnésio (Mg) são os cátions responsáveis pelas trocas

catiônicas e se encontram em posições interlamelares. A argila também é constituída por outros óxidos em menor proporção (%) provenientes de outros minerais existentes nas jazidas (UGARTE, et al, 2005), conforme descrito na Tabela 2.

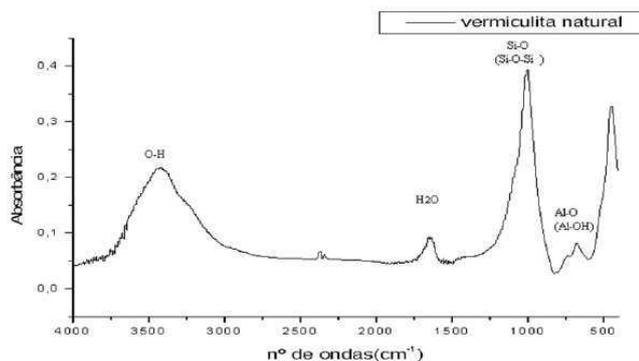
Tabela 2 - Análise química da argila vermiculita.

Composto	Composição (%) vermiculita (Santa Luzia-PB)
SiO <sub>2</sub>	42,8
MgO	19,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7
K <sub>2</sub> O	4,2
Na <sub>2</sub> O	1,0
CaO	0,56
MnO	0,11
TiO <sub>2</sub>	0,86
NiO	0,29
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45

Fonte: Ugarte, et al, (2005).

Silva (2010), estudou as ligações presentes nos compostos que compoem a argila vermiculita. O espectro de infravermelho da vermiculita natural representado na Figura 6 revela a presença de vibrações na região com bandas em 3422,19 cm<sup>-1</sup> característicos do estiramento O-H. Apresenta vibrações na região de 1637 cm<sup>-1</sup> atribuído a presença de água de hidratação. São observadas vibrações moleculares simétricas em 1008 cm<sup>-1</sup> devido aos estiramentos das ligações Si-O, vibrações Al-O em 680 cm<sup>-1</sup> (Figura 6).

Figura 6 - Espectro na região do infravermelho da argila vermiculita.



Fonte: Silva (2010)

## 2.5.2 Argila como Catalisador

Existem inúmeras aplicações industriais de catalisadores baseados em argilas. Alguns exemplos de produtos e processos usando argilas que estão protegidos por patentes no Brasil incluem catalisadores para redução do nitrogênio de espécies NO<sub>x</sub> (indústria automotiva), isomerização de alfa-olefinas, fonte para síntese de zeólitas, produção de argila pilarizada, entre outras (NETO, E. T.; NETO, A. A. T.; 2009).

A maioria dos trabalhos de catálise que utilizam argilas emprega argilas tratadas com ácido e/ou pilarizadas.

Silva, (2008) estudou 27 tipos de argilas ativadas, para a produção de biodiesel via rota etílica e metílica, utilizando o óleo de soja em três sistemas reacionais. Inicialmente foi realizada uma seleção das argilas levando em consideração a umidade e o pH, das quais foram selecionadas 15 tipos e submetidas aos testes catalíticos. Os produtos foram caracterizados pelos métodos de mudança de coloração e pela viscosidade dinâmica e cinemática, acidez e cromatografia gasosa. Após os testes foram escolhidas duas argilas que demonstraram um potencial para catálise, obtendo resultados satisfatórios na conversão dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos e metílicos.

Sales, (2009) estudou a atividade catalítica do SnO<sub>2</sub> suportado em vermiculita para a reação de transesterificação do óleo de soja. Os diversos catalisadores foram obtidos pela impregnação de resina de estanho sobre a vermiculita. Os biodieseis foram sintetizados utilizando uma razão molar de 1:10 (óleo de soja: etanol) e 5,0 % (catalisador) em peso, a 65 °C. Os produtos foram caracterizados por intermédio de medidas de viscosidade dinâmica e cinemática. Os resultados dos estudos reológicos do óleo obtido apresentaram uma confirmação preliminar de que o catalisador foi eficaz ao se obter uma com redução de até 40 % da viscosidade.

Silva, (2010) avaliou a eficiência do catalisador heterogêneo argiloso na obtenção de biodiesel de óleo de soja pela reação de transesterificação na rota etílica. Foi utilizada uma argila bentonítica na forma natural denominada como K-10, utilizando um sistema em pequena escala, adotando uma razão molar de 1:9 (óleo: álcool etílico), 5 % do catalisador K-10 (argila comercial importada)

em relação à massa do óleo, sob agitação de 800rpm, estudando diferentes temperaturas, com o intuito de avaliar o comportamento do catalisador argiloso na reação durante 5 horas. Nesse trabalho foi empregado um planejamento experimental para estudar as variáveis, temperatura, catalisador (% m/m) e suas influências na conversão em éster. Os resultados encontrados demonstram ser insatisfatórios, considerando que se obteve baixa conversão em éster (inferior a 50 %) estando fora dos parâmetros exigidos pela ANP.

Marinho, (2012) avaliou a eficiência de uma argila bentonítica natural, pilarizada e impregnada óxido de molibdênio. Utilizou a reação de transesterificação dos óleos de soja e de algodão em dois sistemas reacionais, sendo o primeiro um reator de batelada de pressão autógena e o segundo um reator químico de alta pressão com agitação controlada. Foram utilizadas as seguintes condições reacionais, temperatura igual a 200 °C, 4 horas de reação e 5 % de catalisador. Os produtos obtidos foram caracterizados por viscosidade cinemática e cromatografia gasosa. Os resultados dos testes encontrados evidenciaram que a utilização de materiais argilosos quimicamente tratados com óxido de molibdênio mostraram um melhor desempenho reacional alcançando conversões acima de 50 % para os óleos de soja e algodão, reduzindo assim a viscosidade e aumentando assim o teor de éster etílico presente nas amostras.

Rezende, et al (2005), estudou o desenvolvimento, a caracterização e a reutilização de catalisadores a base de argila natural brasileira para produção de biodiesel. Foram desenvolvidos catalisadores tanto para esterificação de ácidos graxos quanto para transesterificação de óleos vegetais, possibilitando ainda a combinação de ambos na realização de um processo integrado. Na esterificação foi alcançada conversão de 98,6 % após 4 horas de reação empregando razão molar ácido esteárico/metanol 1:1,5, 50 % m/m de catalisador e aquecimento em banho-maria a 100°C. Na transesterificação foi alcançada conversão de 97,3 % após 1 hora de reação empregando razão molar óleo/metanol 1:9, 20 % m/m de catalisador e aquecimento em banho-maria a 80° C.

## 2.6 TRATAMENTOS QUÍMICOS

As argilas naturais possuem uma baixa capacidade para reações catalíticas em meios polares ou não polares. Este comportamento pode ser modificado por tratamentos químicos, os quais aumentam a sua atividade catalítica produzindo catalisadores com alta acidez, alta área superficial, alta porosidade e termicamente estáveis. A modificação química das argilas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas (SILVA, A. A.; 2008). Dentre os principais tipos de tratamentos químicos realizados em argilas com o intuito de potencializar as propriedades catalíticas desses materiais, podemos destacar: pilarização, ativação ácida e impregnação com metais.

### 2.6.1 Pilarização

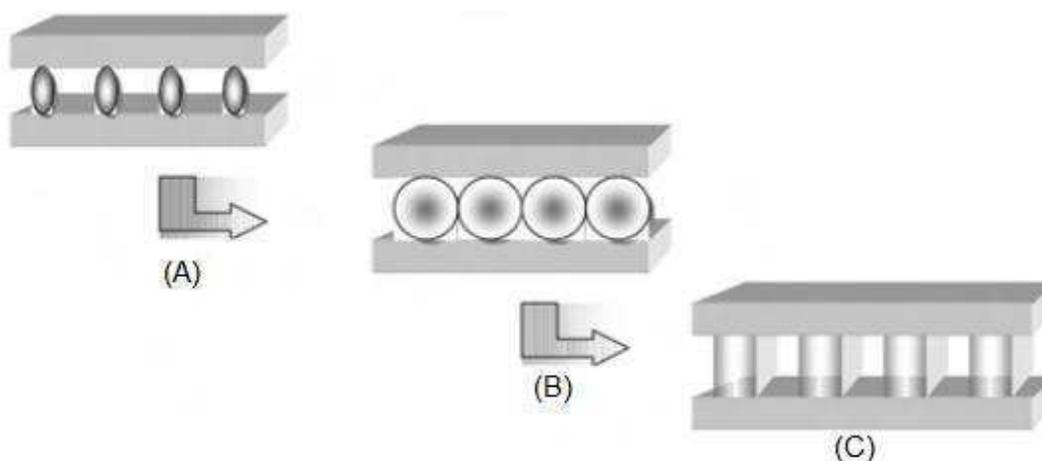
O processo de pilarização tem como principal finalidade de conferir microporosidade ao material, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos das zeólitas, ou seja, maiores que 7 e menores que 20 Å. O processo de pilarização aumenta consideravelmente a velocidade de difusão dos reagentes e, portanto, a atividade catalítica das argilas (LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; 1998).

As argilas pilarizadas são sintetizadas mediante a troca iônica de cátions da argila, como  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Na}^+$ , por cátions maiores, como por exemplo os poliidroxicátions de Al, Zr, Ti. O material resultante, depois da calcinação, contém óxidos que funcionam como pilares (Figura 7), mantendo as camadas separadas e expondo as superfícies internas das argilas. As dimensões das cavidades podem ser significativamente maiores que as produzidas nas zeólitas e a acidez é suficiente para catalisar reações de craqueamento (PEGHER, S. B. C; SPRUNG, R.; 2005).

O processo de preparação de uma argila pilarizada está resumido nos seguintes passos: inchamento da argila com água (Figura 7A); troca dos cátions interlamelares por complexos metálicos oligoméricos ou poliméricos parcialmente hidratados (Figura 7B); secagem e calcinação para transformação

dos precursores polioxições em pilares de óxido metálico (Figura 7C). Nessa última etapa os pilares óxidos se ligam covalentemente às folhas tetraédricas da argila, mantendo-as separadas permanentemente. Os pilares podem ser constituídos por uma única espécie de óxido metálico ou por combinação de dois ou mais óxidos (SILVA, A. A.; 2011).

Figura 7 - Esquema do processo de pilarização das argilas.



Fonte: Guerra, (2006).

Os pioneiros na pilarização de argilas utilizaram aminas, de primárias a quaternárias, como agentes pilarizantes. No entanto, moléculas orgânicas não se mostraram resistentes às altas temperaturas necessárias nos processos catalíticos (LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; 1998). Uma grande variedade de polihidroxições (Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga) resistentes a elevadas temperaturas tem sido utilizada na preparação de argilas pilarizadas, entre os mais utilizados está o íon de Keggin ( $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$ ), conhecido como  $Al_{13}$  (GUERRA, et al, 2006).

### 2.6.2 Ativação Ácida

A ativação ácida é o método usual empregado para modificar as características texturais de argilominerais. Os tratamentos de ativação por meio de ácidos inorgânicos (HCl,  $H_2SO_4$ , HF, entre outros) aumentam a área

específica da argila devido à desorganização da estrutura, pela eliminação de diversas impurezas minerais e pela criação de mesoporos (SILVA, A. A.; 2011).

Nesse processo, parte do  $Al^{3+}$  estrutural é substituído por hidroxônio, ocorrendo na maioria dos casos destruição parcial do argilomineral. A ativação ácida serve também para aumentar a área específica e atribuir certa porosidade nas argilas. A intensidade do tratamento ácido deve ser escolhida de acordo com a aplicação do material para que as propriedades mais importantes sejam ajustadas da melhor maneira. Em catálise, por exemplo, pode haver a necessidade de um material com alta acidez de Brønsted. O tratamento ácido moderado aumenta o número de sítios ácidos na superfície, mas um tratamento mais longo pode levar à diminuição desses sítios, devido à destruição parcial da estrutura cristalina (BERTELLA, et al, 2010).

### **2.6.3 Impregnação de Metais**

O processo de impregnação consiste na inserção de um metal (fase ativa) em um suporte (fase inerte). O suporte catalítico age como o veículo da fase ativa, isto é, este permite que os reagentes envolvidos na reação cheguem até a fase ativa do catalisador. A fase ativa, neste caso o metal, deve estar em uma forma suficientemente dispersa, que resulte em uma alta área superficial específica e conseqüentemente em uma máxima atividade específica. Os métodos mais frequentemente usados na deposição do componente ativo sobre a superfície de um suporte são a impregnação por troca iônica, dispersão física, deposição-precipitação, co-precipitação, entre outros (SILVA, A. S.; 2011).

A dispersão física é um processo considerado simples de preparação de catalisador, que consiste na mistura mecânica da fase ativa (metal, óxido metálico, sais hidratados, etc.) com o suporte, seguido de tratamento térmico (calcinação) para a distribuição do metal sobre a superfície do suporte (KNÖZINGER, H.; TAGLAUER, E.; 1999).

No caso deste trabalho foi utilizada a dispersão física do trióxido de molibdênio ( $MoO_3$ ) que é um óxido de um metal de transição, que pode apresentar tanto sítios ácidos de Lewis, quanto de Brønsted, e tal

característica, teoricamente permite o uso deste na obtenção de biodiesel. A presença destes sítios ácidos no  $\text{MoO}_3$  permite inferir que, teoricamente, a adição destes óxidos metálicos a estrutura de um suporte catalítico contribuirá com a eficácia da reação de transesterificação e esterificação de óleos vegetais (REN, et al, 2008).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão abordadas as diferentes metodologias de tratamento químico, caracterizações dos materiais, teste catalítico, reuso do catalisador e os parâmetros utilizados no planejamento experimental. A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis – LabCaB e no Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos- LaBSMaC, ambos na Universidade Federal de Campina Grande – PB.

#### **3.1 MATERIAIS**

##### **3.1.1 Materiais Argilosos**

A argila vermiculita utilizada nesse trabalho foi proveniente do Município de Santa Luzia – PB, onde se encontra uma das maiores jazidas de vermiculita do Brasil. A mesma foi fornecida por pesquisadores da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

Nos testes catalíticos, foi utilizada a argila vermiculita natural e tratada quimicamente como suporte e catalisador na reação. A estes foram atribuídas as seguintes nomenclaturas:

- ✓ Vermiculita Natural (VN);
- ✓ Vermiculita Natural Impregnada (VNI);
- ✓ Vermiculita Pilarizada (VP);
- ✓ Vermiculita Pilarizada Impregnada (VPI);
- ✓ Vermiculita Ácida (VA);
- ✓ Vermiculita Ácida Impregnada (VAI);

### 3.1.2 Reagentes

Na preparação dos catalisadores, nos tratamentos químicos e na produção de biodiesel, foram utilizados diversos reagentes, que estão descritos no quadro 1.

Quadro 1 - Reagentes utilizados na pesquisa.

<b>Método</b>	<b>Reagentes e Matéria-prima</b>	<b>Composição</b>
Impregnação do Metal	Heptamolibdato de Amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	Absoluto 98%, marca Isofar, traços de: Cl, $\text{NO}_3$ , $\text{PO}_4$ , $\text{SO}_4$ , Metais como: Pb, Mg e outros alcalinos terrosos.
Pilarização	Cloreto de Alumínio ( $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	Absoluto 99,5%, marca Vetec, contendo traços de: $\text{NH}_4$ , K, Na, $\text{SO}_4$ , Metais pesados, como: Pb, As e Fe.
	Hidróxido de Sódio (NaOH)	Absoluto 97%, marca Isofar, contendo traços de: $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Cl, $\text{NO}_3$ , $\text{PO}_4$ , $\text{SO}_4$ , Precipitados $\text{NH}_4\text{OH}$ , Metais pesados: Pb, Fe, Hg, Ni e K;
Ativação Ácida	Ácido Clorídrico (HCl)	Marca Vetec, contendo outros componentes: $\text{SO}_4$ , $\text{NH}_4$ , As, $\text{SO}_3$ , Br e $\text{Cl}^-$ .
Síntese do Biodiesel	Óleo de Soja	Comercial
	Óleo de Algodão	
	Álcool Etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	Absoluto, marca FMaia, contendo outros componentes como: Acetona, Álcool Isopropílico e Metanol.

Fonte: própria

## 3.2 METODOLOGIA

### 3.2.1 Síntese dos Catalisadores

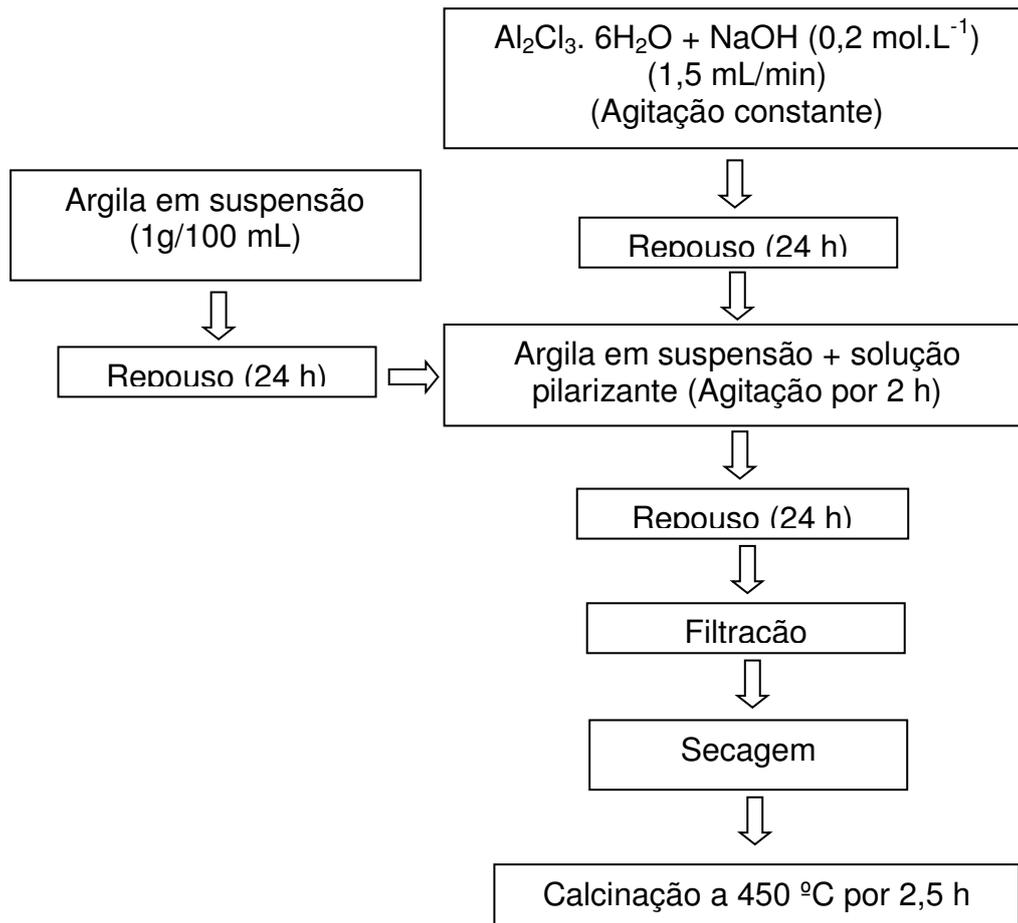
Na preparação dos diversos catalisadores, foram utilizados diferentes processos de modificação de argilas: Pilarização, Impregnação do Metal e Ativação Ácida.

#### 3.2.1.1 *Pilarização*

O método para a preparação da solução pilarizante utilizado nesse trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), adaptada por Marinho (2012).

A solução pilarizante foi preparada a partir de uma dissolução da solução de NaOH (hidróxido de sódio) na solução de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (cloreto de alumínio), ambos a  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . A solução foi obtida após a adição lenta de 720 mL da solução de hidróxido de sódio em 360 mL de cloreto de alumínio a  $1,5 \text{ mL/minuto}$  sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético. Após essa etapa, a solução permaneceu em repouso por 24 horas. Em seguida, a solução pilarizante foi adicionada a suspensão aquosa da argila. Estas misturas permaneceram sob agitação por 2 horas. Passado esse tempo, a mistura foi deixada em repouso durante 24 horas. Após o término do tempo de repouso a amostra foi filtrada em um sistema a vácuo e encaminhada para secagem em estufa a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas e por fim, foram conduzidas para a etapa de calcinação a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2,5 horas. Na Figura 8, está apresentado o fluxograma que resume a sequência das ações realizadas para a pilarização da argila vermiculita.

Figura 8 - Fluxograma do processo de pilarização da argila.



### 3.2.1.2 Ativação Ácida

O método de ativação ácida utilizado foi adaptado da metodologia usada por Pereira (2008). A ativação foi efetuada com ácido clorídrico (HCl), utilizando as seguintes condições reacionais:

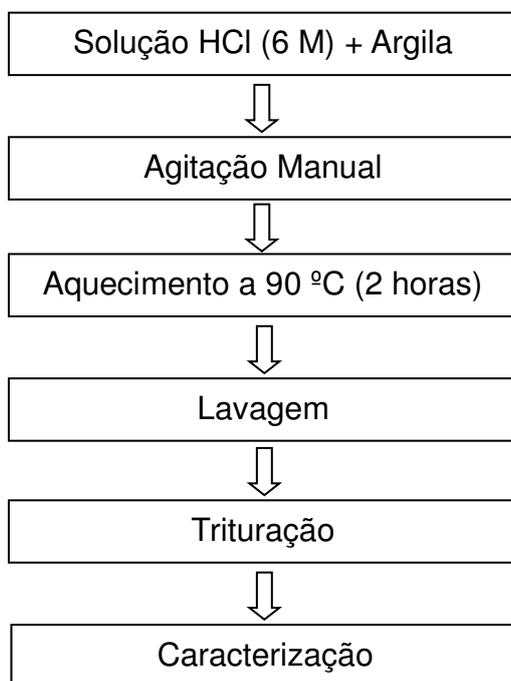
- ✓ Temperatura: 90 °C
- ✓ Tempo: 2 horas
- ✓ Concentração do ácido: 6 M
- ✓ Razão Argila/Ácido: 1g/100 mL

Inicialmente foi preparada a solução aquosa 6 M de ácido clorídrico

(HCl), a qual foi adicionada sobre a amostra de argila. Em seguida a amostra foi agitada em um erlenmeyer, o mesmo foi coberto com vidro relógio e colocado na estufa durante 2 horas a 90 °C para o aquecimento. Após o tempo de reação, o material foi filtrado à vácuo (funil de Büchner e kitassato) e lavada água destilada até que o pH do filtrado ficasse igual ao pH da água utilizada para a lavagem (cerca de 2 litros). O material foi seco em estufa a temperatura de 60 °C por 48 horas e triturado em almofariz manual, posteriormente foi encaminhada para as devidas caracterizações.

O fluxograma apresentado na Figura 10 resume as etapas seguidas para a obtenção da argila ácida.

Figura 10 - Fluxograma do processo de ativação ácida.



### **3.2.1.3 Impregnação de Metais**

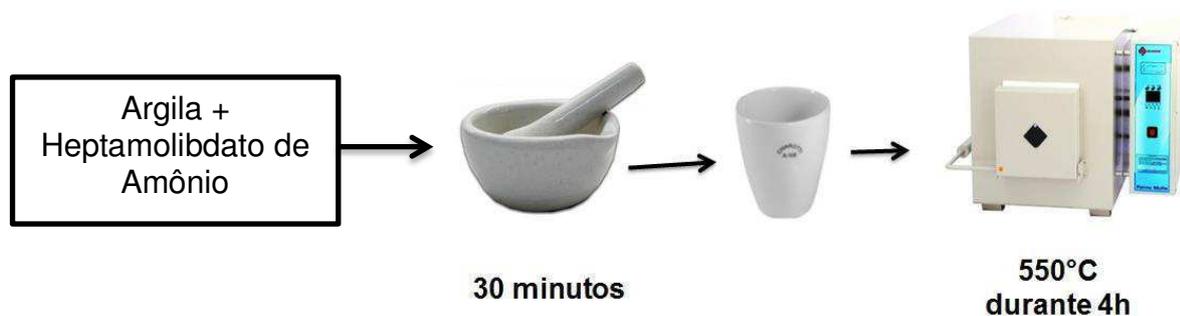
Foi utilizado o método de dispersão física na impregnação do metal sobre a argila. O mesmo foi baseado na metodologia utilizada por Silva (2011).

Os catalisadores obtidos foram impregnados com 7,5 % do óxido de molibdênio, a partir do sal de molibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)) como fonte de molibdênio. O método consistiu em uma mistura física do sal sobre o

suporte, utilizando o almofariz e o pistilo para realizar a dispersão. Após 30 minutos de mistura, o material foi levado a mufla e calcinado a 550 °C durante 4 horas.

Na Figura 9 está ilustrada a sequência metodológica utilizada no processo de impregnação.

Figura 9 - Ilustração do processo de impregnação da vermiculita por óxido de molibdênio



Fonte: Marinho (2012).

### 3.2.2 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores preparados foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Adsorção de Nitrogênio (BET).

#### 3.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

O método consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó compactado sobre um suporte. As análises de difração de raios X, pelo método do pó das amostras, foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando

radiações de  $\text{CuK}\alpha$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $2^\circ$  a  $80^\circ$ . As análises foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais (LABNOV) e no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), ambos localizados na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **3.2.2.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)**

Essa técnica consiste na determinação qualitativa da composição química dos elementos presentes na amostra. Baseia-se na investigação de uma amostra através das interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-720 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **3.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Através dessa técnica é possível obter informações morfológicas e químicas de diferentes amostras. O aparelho utilizado para esta análise foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SSX-550. As amostras na forma de pó foram depositadas em uma fina camada sobre um porta amostra de alumínio e em seguida foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador. As imagens foram feitas com ampliação de 2000 a 20000X para cada catalisador. A análise realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

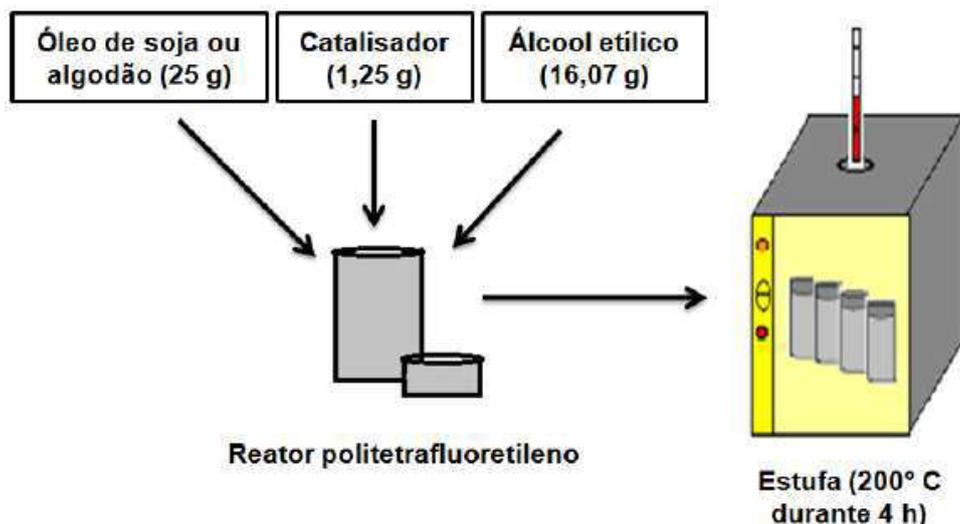
#### **3.2.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite caracterizar uma larga faixa de compostos inorgânicos e orgânicos. Esta baseia-se fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000  $\mu\text{m}$  e números de onda variando de 13000 a 10  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de FTIR foram obtidos em comprimentos de onda na faixa de 400-4000 $\text{cm}^{-1}$  e com resolução de 2 $\text{cm}^{-1}$ . A análise foi realizada pelo método ATR. Os materiais foram previamente secos em estufa a 105°C por 3h e colocados nos porta amostras. O equipamento utilizado foi Espectrômetro Nicolet modelo Avatar-369. Esta caracterização foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBIO) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### **3.2.3 Teste catalítico**

Os catalisadores preparados foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação dos óleos de soja e de algodão, utilizando um sistema estudado por Silva (2011), composto por um reator batelada de politetrafluoretileno encamisados por uma peça de aço inox sem agitação (Figura 11). As condições reacionais estudadas foram às mesmas utilizadas por Silva (2008), utilizando temperatura igual a 200°C com 4 horas de reação, utilizando uma razão molar óleo/álcool de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada.

Figura 11 - Reator batelada utilizado na síntese do biodiesel.



Fonte: Marinho (2012).

Ao término do tempo reacional, os reatores foram resfriados, posteriormente a mistura foi lavada com água deionizada aquecida a  $75\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  e com o auxílio de um funil de separação ocorreu à remoção do catalisador e da glicerina formada no biodiesel. As amostras foram colocadas em beakers e levadas à estufa a temperatura de  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água. Em seguida, as amostras foram armazenadas em vidro âmbar e dispostas em local sem umidade e luminosidade protegendo-as de uma possível degradação quando expostas a luz. Após esta etapa, o produto foi submetido às devidas caracterizações de viscosidade cinemática e teor de éster.

### 3.2.4 Planejamento Experimental

Uma vez selecionado o catalisador que apresentou melhor atividade catalítica sobre as reações de transesterificação dos óleos de soja e algodão, realizou-se o planejamento experimental visando avaliar os efeitos das variáveis independentes. O planejamento experimental foi utilizado para estudar os efeitos das variáveis: Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), Tempo (h) e percentual de

catalisador (%), tendo como variáveis de resposta a viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) e o percentual de conversão em ésteres.

Para as reações de transesterificação, utilizou-se um planejamento experimental  $2^3$  com adição de 3 pontos centrais, totalizando 11 experimentos.

Na Tabela 4 e 5 encontram-se, respectivamente, os níveis reais e codificados das variáveis de entrada estudados na reação de transesterificação e a matriz do planejamento. Os níveis reais foram estabelecidos por meio de testes experimentais.

Tabela 4 - Níveis reais das variáveis do planejamento fatorial  $2^3$ .

VARIÁVEIS	-1	0	+1
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	100	150	200
Tempo (h)	4	7	10
Catalisador (%)	2	5	8

Tabela 5 - Matriz dos ensaios do planejamento fatorial  $2^3$  incluindo o ponto central.

EXPERIMENTOS	VARIÁVEIS DE ENTRADA		
	TEMPERATURA	TEMPO	CATALISADOR
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9 (C)	0	0	0
10(C)	0	0	0
11(C)	0	0	0

Onde (C) representa os pontos centrais do planejamento.

Para a análise dos resultados obtidos utilizou-se o programa computacional Statistica v.5.0 (STATSOFT, 1997). A partir da análise no programa computacional, foi possível obter o gráfico de Pareto, análise de variância (ANOVA) e gerar os gráficos de superfície de resposta. O gráfico de Pareto foi utilizado para avaliar os efeitos das variáveis sobre as respostas em estudo. A ANOVA valida se o modelo representa e prediz com precisão o processo. Os gráficos de superfície de resposta representaram graficamente o perfil das variáveis independentes sobre as respostas em estudo (SILVA, A. S.; 2011).

### **3.2.5 Caracterização do óleo e do Biodiesel**

#### **3.2.5.1 Viscosidade Cinemática**

A viscosidade é a resistência ao escoamento, é a propriedade dos fluidos correspondente ao transporte microscópico de quantidade de movimento por difusão molecular, ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade em que o fluido se movimenta. A viscosidade usualmente diminui com o aumento da temperatura. (ATKINS & JONES, 2006). A viscosidade das amostras foi determinada utilizando o viscosímetro de Cannon Fenske, este equipamento utiliza de um banho a 40°C com um tubo capilar de numeração 300, a determinação da viscosidade é resultado do escoamento total do líquido presente no bulbo do tubo no capilar, multiplicado pelo tempo gasto para esse escoamento, conforme a Equação 1:

$$V = K \cdot t \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:  $K=0,2407 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ , é a constante.

T (s) é o tempo de escoamento do líquido pelo capilar.

A viscosidade é um indicativo preliminar que demonstra a conversão em ésteres, isto é observado pela redução da viscosidade do produto obtido na

síntese. Através da Equação 2, encontra-se a redução da viscosidade em porcentagem.

$$RV = \frac{Ve \times 100\%}{Vo} \quad (\text{Eq. 2})$$

Onde: RV é a redução da viscosidade, **Ve** é a viscosidade encontrada e **VO** a viscosidade do óleo refinado.

Por sua vez, o percentual de redução será encontrado pela diferença da redução da viscosidade com o total padrão de 100%, conforme a equação 3.

$$\% RV = 100\% - RV \quad (\text{Eq. 3})$$

### **3.2.5.2 Teor de Éster**

As análises dos ésteres etílicos foram determinadas por Cromatografia em fase Gasosa. A Cromatografia Gasosa é uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. Este fluxo de gás com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre à separação da mistura. Este método de análise é uma técnica analítica proposta para determinar o teor de álcool, ésteres totais e de glicerol livre e ligado (PELISSON, 2008).

Estas análises foram conduzidas em Cromatógrafo a Gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetal "Select Biodiesel Glycerides + RG" (15m x 0,32mm x 0,45µm). O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1µL da solução. O padrão utilizado foi padrão interno fornecido pela Varian Inc.

### 3.2.6 Teste com Agitação no Sistema reacional

Visando a obtenção de biodiesel utilizando argilas, utilizou-se um sistema reacional com agitação magnética denominado Reator químico de alta pressão (Figura 12), utilizando o catalisador VNI nas melhores condições encontradas por intermédio do planejamento experimental. As condições utilizadas foram: 200 °C, 2 % de catalisador e 4 horas de reação.

Figura 12 - Reator químico de alta pressão.



A mistura (óleo, álcool e catalisador) foi acondicionada em um reator de alta pressão em aço 316L modelo ZHM-50MI. Essa mistura foi mantida nas mesmas condições de síntese do sistema S1 sob agitação de 666 rpm. Decorrido o tempo de reação, o produto foi resfriado, separado e lavado.

### 3.2.7 Reutilização do Catalisador

A metodologia de reutilização do catalisador foi adaptada segundo Cardoso (2012), que consistiu na separação do catalisador utilizado no 1º ciclo reacional por centrifugação, lavagem com n-hexano (95 %) até a retirada de toda a gordura, secagem a estufa durante 24 horas a 60 °C, em seguida o catalisador foi submetido a um novo ciclo reacional e análise de difração de Raios X. Na reutilização foi utilizado óleo de soja e álcool etílico absoluto.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

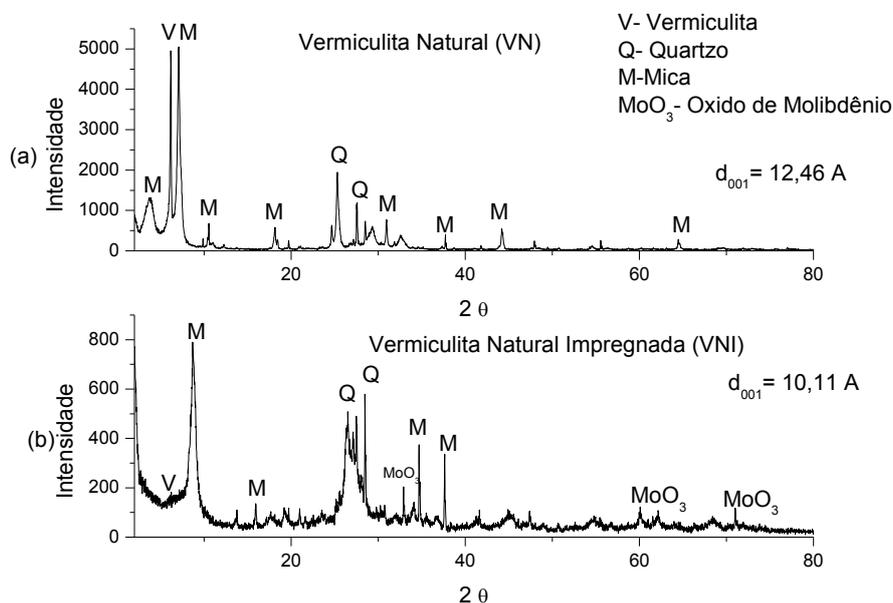
A apresentação dos resultados e discussões foram divididos em etapas: Na etapa 1 encontram-se os resultados e discussões do material argiloso na forma natural e tratado quimicamente, a partir das interpretações das caracterizações estruturais e morfológicas. Na etapa 2 encontram-se os resultados e discussões obtidos para os testes catalíticos com os óleos vegetais, bem como identificação do melhor catalisador. Na etapa 3 encontram-se os resultados do planejamento experimental e na etapa 4 os testes de reutilização do catalisador e o estudo do teste com agitação do sistema reacional.

### 4.1 ETAPA 1: CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

#### 4.1.1 Difração de Raios X

As curvas de difração de Raios X dos catalisadores VN e VNI estão representadas nas figuras 12a e 12b.

Figura 13 - Curvas de difração de raios X das argilas VN e VNI.

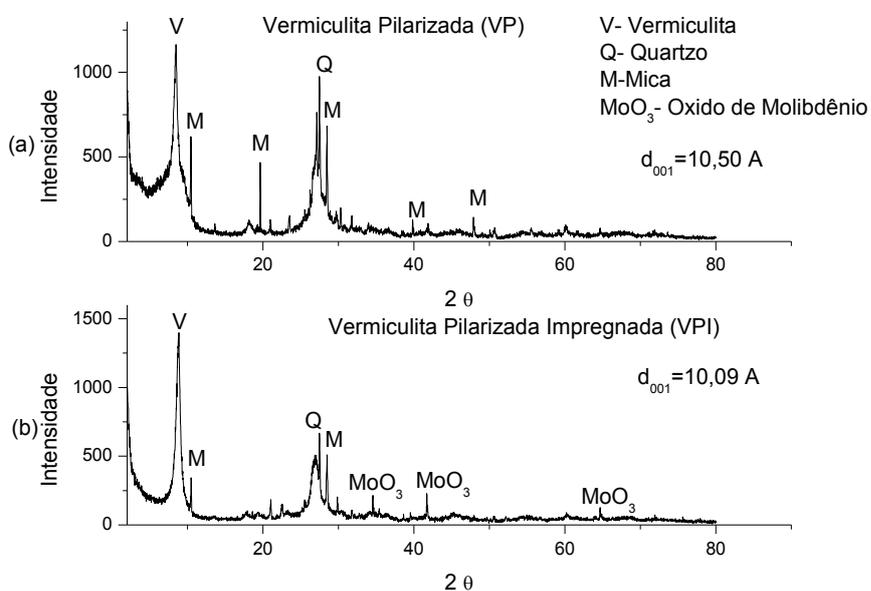


Através destes, foi possível observar a presença de picos referentes às três fases cristalinas: vermiculita, quartzo e mica, caracterizando que a argila em estudo trata-se realmente de uma argila vermiculita ao comparar com a ficha 77-0022 apresentada no anexo I. Além das fases identificadas foi possível observar o espaçamento interlamelar da fase vermiculita que se apresentou em  $d_{001} = 12,46 \text{ \AA}$ .

Para a argila VNI foi observado uma redução expressiva na intensidade do DRX, onde praticamente não se observa mais a presença da fase vermiculita. Foi observado também a presença de alguns picos acima de  $30^\circ$  referente ao óxido de molibdênio resultado da impregnação que a mesma foi submetida, a presença do óxido foi detectada pela análise da ficha 89-5108 apresentada no anexo B. Em decorrência do tratamento térmico (calcinação) que a argila foi submetida, para fixação do metal, observou-se que houve uma redução do espaçamento basal de  $12,46 \text{ \AA}$  para  $10,11 \text{ \AA}$  na fase vermiculita. Observa-se ainda que houve um deslocamento do pico de reflexão (001) do suporte quando calcinado, de  $5,89^\circ$  para  $6,84^\circ$ . SOUZA SANTOS (1992) relata a influência do deslocamento do pico de reflexão com a distância basal quando submetido ao processo de calcinação.

Nas figuras 14a e 14b, encontram-se as curvas de difração de raios X das argilas VP e VPI.

Figura 14 - Curvas de Difração de raios X das argilas VP e VPI.

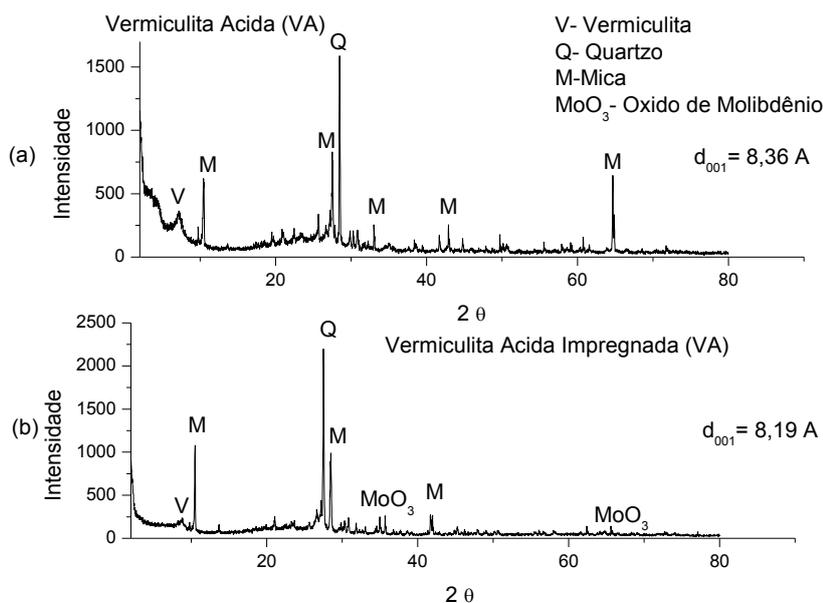


Analisando as Figuras 14a e 14b, observou-se que não houve destruição das fases características da argila mediante o processo de pilarização. Logo sabendo que a pilarização tem como propósito de aumentar o espaçamento interlamelar, pela intercalação do íon de Keggin na forma de pilares no interior das lamelas do material. Desta forma, verifica-se que o método de pilarização utilizado nesse trabalho não foi eficiente. Esse fato pode está relacionado a baixa intensidade da fase da vermiculita, pois houve uma redução do espaço interlamelar de 12,46 Å da argila natural para 10,50 Å da argila pilarizada, esse fato ocorreu provavelmente pela existência de uma grande quantidade de impurezas na argila, em estudos desenvolvidos por Ugarte (2005) ele ressalta que uma grande quantidade de impurezas na vermiculita dificulta seu processo de expansão. Segundo Schwanke *et al.* (2008), essa redução mostra que houve um empilhamento das lamelas reduzindo o espaçamento contraindo a estrutura da argila durante o processo de calcinação não ocasionando a formação dos pilares esperados e conseqüentemente o aumento do espaçamento interlamelar.

Observou-se, também, que mesmo com a diminuição do espaçamento interlamelar, após o processo de pilarização e impregnação simultâneos, constata-se a presença do Óxido do metal ( $\text{MoO}_3$ ) oriundo do processo de impregnação deste na superfície da argila. Após o tratamento térmico para espalhamento do metal no suporte (argila pilarizada) detectou-se uma redução do espaçamento interlamelar da fase vermiculita, que decaiu de 10,50 Å para a argila pilarizada para 10,09 Å para a argila pilarizada impregnada.

Nas Figuras 15a e 15b estão apresentadas as curvas de difração de raios X das argilas VA e VAI.

Figura 15 - Curvas de difração de raios X das argilas VA e VAI.



Analisando os resultados obtidos pela curva de difração de raios X da argila vermiculita ácida (VA), observou-se uma redução na fase da vermiculita, quando comparada com a natural (VN). Essa redução provavelmente foi gerada devido a modificação estrutural da argila ocorrida através da troca dos cátions  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  do argilomineral pelo íon  $H_3O^+$  do ácido. Segundo Bertella et al (2010) na ativação ácida, grande parte dos íons  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  são deslocados das camadas octaédricas da argila e transferidos para o espaço interlamelar, onde passam a atuar como sítios ácidos. Logo, pode-se perceber um decaimento no espaçamento interlamelar da fase vermiculita devido ao ataque ácido, este poderá comprometer a estrutura da argila. No caso em estudo, observou-se uma redução de 12,46 Å da argila na forma natural (VN) para 8,36 Å após o processo de ativação ácida (VA).

Além das fases características dessa argila, observou a presença de  $MoO_3$  na argila VAI, que é resultado do processo de impregnação que a mesma foi submetida. Observa-se também uma redução no espaçamento interlamelar da fase vermiculita de 8,36 Å da argila VA para 8,19 Å da argila VAI, devido ao tratamento térmico (Calcinação) que a mesma foi submetida.

Na Tabela 6 estão relacionados os espaçamentos interlamelares que foram encontrados na argila Vermiculita, mediante aos tratamentos que a

mesma foi submetida.

Tabela 6 - Argilas e seus respectivos espaçamentos interlamelares.

<b>Amostra</b>	<b><math>d_{001}(\text{Å})</math></b>
VN	12,46
VNI	10,11
VP	10,50
VPI	10,09
VA	8,36
VAI	8,19

De acordo com a Tabela 6 foi possível verificar que a pilarização ou intercalação do íon Keggin não ocorreu para a argila vermiculita, pois ocorreu uma redução do espaçamento interlamelar. Reduções significativas nos espaçamentos interlamelares foram verificadas na vermiculita na forma ácida. Segundo Bertella (2010) essa redução ocorreu devido à ocorrência de um ataque muito forte na estrutura da argila proporcionando com isso um acoplamento das lamelas, sendo resultado da saída dos cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Para o processo de impregnação foi observado que em todos os catalisadores a calcinação utilizada promoveu o espalhamento térmico e fixação do metal sobre o material alterou o espaçamento interlamelar. Segundo Souza Santos (1992) a alta temperatura promove o empilhamento das lamelas da argila reduzindo seus espaçamentos basais.

Segundo Marinho (2012), o processo de impregnação com o  $\text{MoO}_3$  em argilas potencializam as propriedades catalíticas desses materiais, pela ativação dos sítios, por sua vez, os catalisadores impregnados em geral apresentam melhor desempenho quando aplicados em reações para obtenção de biocombustíveis e ainda o processo de impregnação reduz o espaçamento interlamelar das argilas, devido ao tratamento térmico que é utilizado para o espalhamento do óxido do metal na superfície do suporte (argila).

#### 4.1.2 Energia Dispersiva de raios X (EDX)

Os resultados da análise química dos materiais argilosos obtidos pela técnica de Energia Dispersiva de Raios X estão descritos na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise química dos catalisadores

COMPONENTES	VN	VNI	VP	VPI	VA	VAI
SiO <sub>2</sub>	45,873	35,602	45,105	37,458	81,681	64,404
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,787	9,475	16,676	13,542	4,797	3,931
CaO	3,866	1,916	2,714	2,705	3,335	3,497
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,442	10,042	10,645	10,468	3,033	2,876
K <sub>2</sub> O	5,020	4,857	4,252	7,344	2,631	2,881
MgO	18,151	16,421	17,549	14,076	2,282	2,872
SO <sub>3</sub>	1,122	10,379	0,882	7,640	1,178	10,930
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,265	0,142	0,245	0,239	0,079	0,072
MoO <sub>3</sub>	-----	8,574	-----	7,344	-----	6,393
Outros	2,473	3,042	1,934	2,316	0,984	2,144

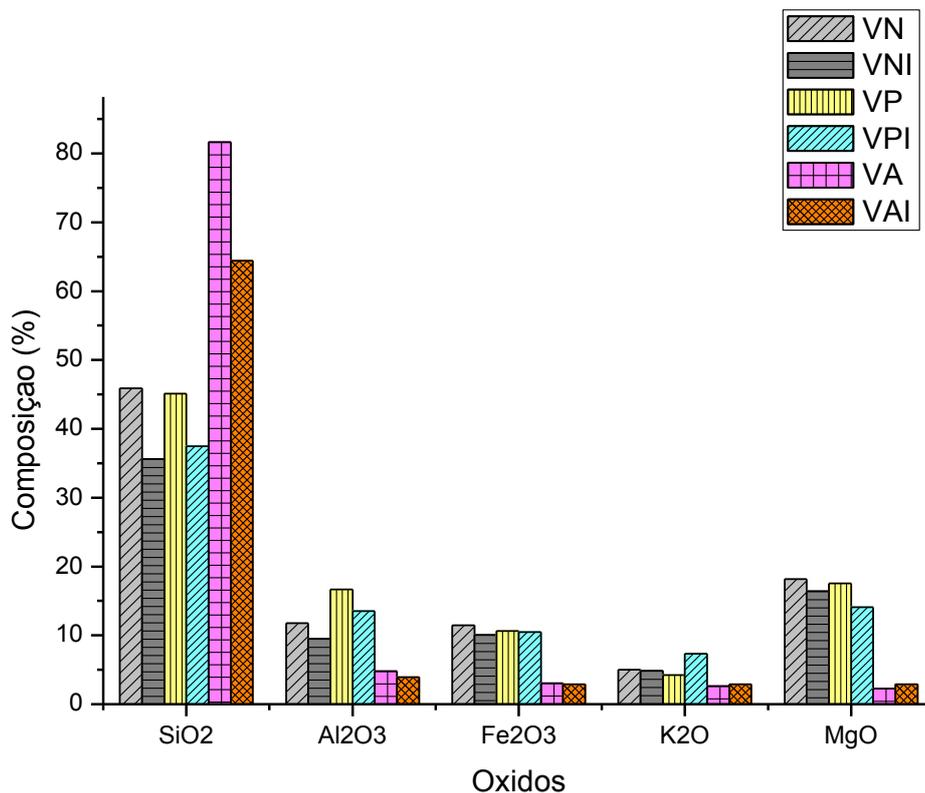
Os resultados dos principais óxidos constituintes da argila vermiculita estão representados no gráfico correspondente a Figura 15.

Observando os resultados descritos na Tabela 7 e Figura 16, referente à análise química da vermiculita natural (VN) e quimicamente modificada (VNI, VP, VPI, VA e VAI), podemos notar que:

Na amostra VN, observa-se a presença de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são óxidos característicos da argila Vermiculita conforme já identificado por Souza Santos em 1992. A presença de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é responsável pela coloração marrom da Vermiculita. Os óxidos de Potássio (K<sub>2</sub>O) e Magnésio (MgO) são responsáveis pelos cátions trocáveis de K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> em posições interlamelares. Os resultados encontrados estão de acordo com os reportados na literatura por Ugarte (2005). A presença do MoO<sub>3</sub> (Tabela 7) na amostra VNI é proveniente do processo de impregnação, provocando uma redução relativa

principalmente de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Figura 16 - Composição química dos principais óxidos.



Na amostra VP ocorreu um aumento na quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5 % na sua composição quando comparado com a amostra (VN), tal fato indica um provável indício da inserção desse óxido na estrutura da argila. Para a amostra VPI, além do aumento da quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nota-se a presença do  $\text{MoO}_3$ , conforme esperado após o processo de impregnação do metal.

Na amostra VA, observa-se um elevado decréscimo na quantidade dos óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ , atribuído ao ataque ácido que resultou na lixiviação desses óxidos, substituindo os mesmos pelo íon  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Na amostra VAI também foi identificado a presença do  $\text{MoO}_3$  como resultado da impregnação.

Para os materiais argilosos impregnados (Tabela 7) com  $\text{MoO}_3$  (VNI, VPI e VAI) observou-se um elevado teor de  $\text{SO}_3$  e em pequenas quantidades nos demais materiais (VN, VP e VA). Esse elevado teor de  $\text{SO}_3$  e outros compostos é justificado pela presença de compostos sulfonados e outros componentes no

sal que foi utilizado para o processo de impregnação e no porta amostra onde foi realizada esta análise.

#### 4.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As bandas espectroscópicas por transformada de Fourier na região do infravermelho da argila vermiculita nas formas: natural (VN), natural impregnada (VNI), pilarizada (VP), pilarizada impregnada (VPI), ácida (VA) e ácida impregnada (VAI), podem ser observadas nas figuras 17, 18 e 19, respectivamente.

Figura 17 - Espectro na região do infravermelho das argilas VN e VNI.

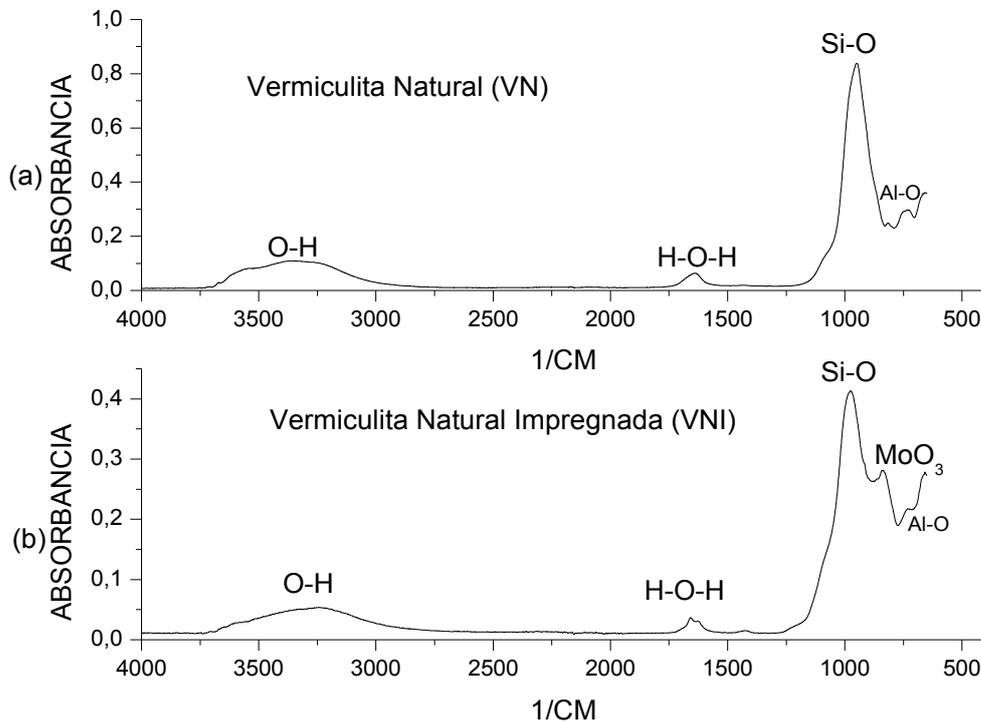


Figura 18: Espectro na região do infravermelho das argilas VP e VPI.

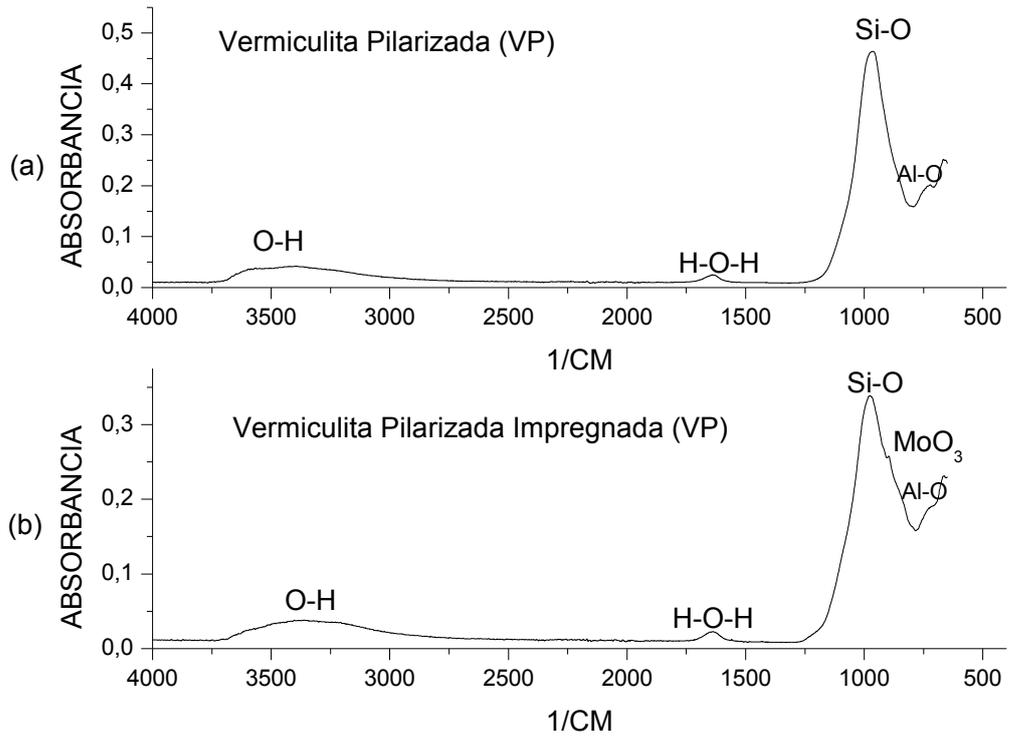
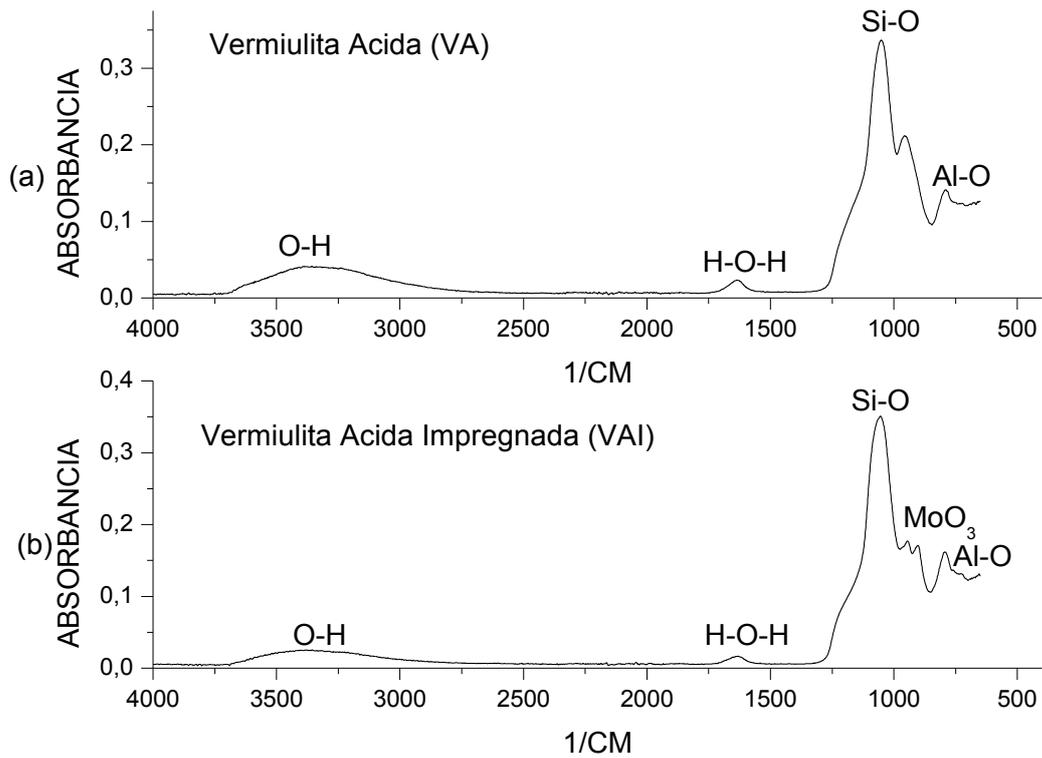


Figura 19: Espectro na região do infravermelho das argilas VA e VAI.

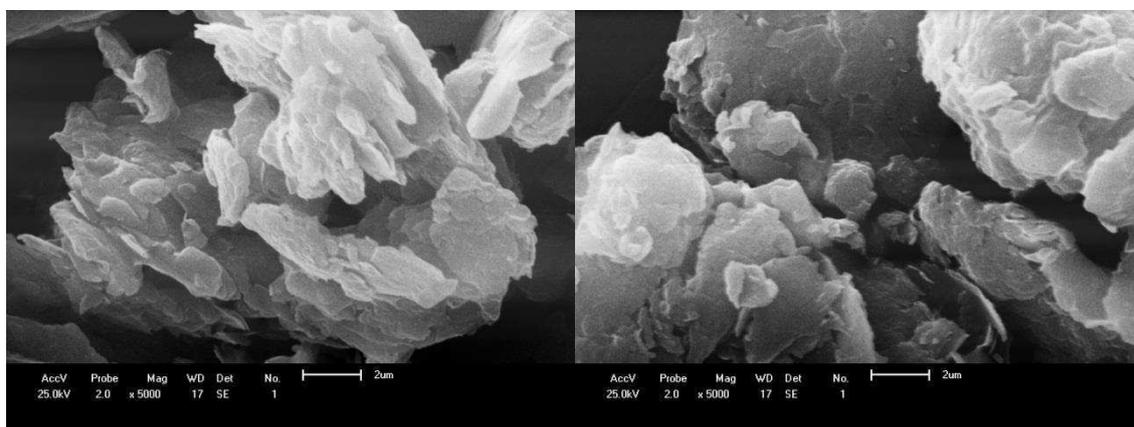


Analisando os espectros para os catalisadores verifica-se uma similaridade em todos, diferindo apenas na banda de vibração relativa a 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo ao surgimento da ligação Mo-O nas argilas impregnadas. Esse aparecimento das bandas referentes à ligação Mo-O refere-se às amostras que foram tratadas quimicamente através do processo de impregnação utilizando o trióxido de molibdênio. Em todos os espectros observa-se a presença de hidroxilas (bandas entre 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$ ), água adsorvida (bandas entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ ), assim como as bandas referentes as ligações Si-O (900-1130  $\text{cm}^{-1}$ ) e das ligações Al-O (700-800  $\text{cm}^{-1}$ ), resultados semelhantes foram encontrados por Silva (2008) e Marinho (2012).

#### 4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura nas amostras dos materiais argilosos na forma natural e tratada quimicamente. As micrografias podem ser vistas através das Figuras 20, 21 e 22.

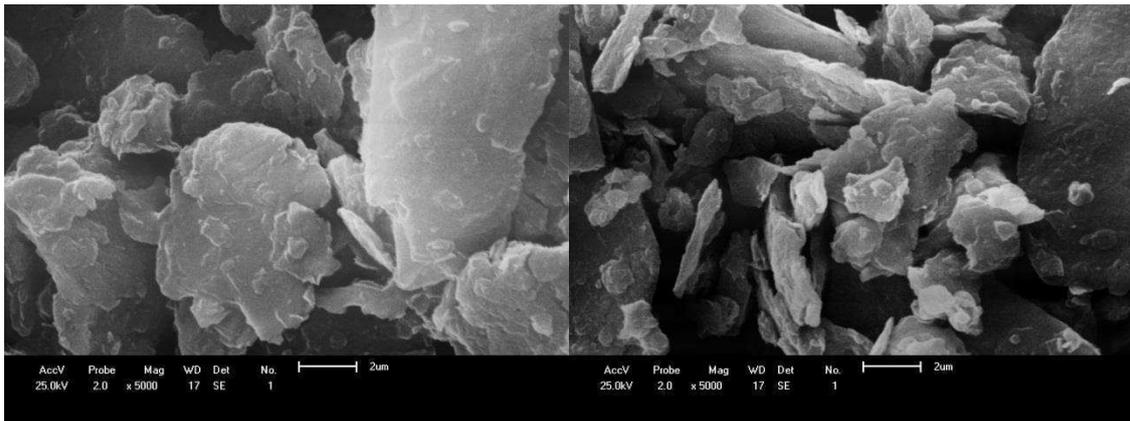
Figura 20 - Micrografia das argilas VN (a) e VNI (b) com ampliação de 5000X.



(a)

(b)

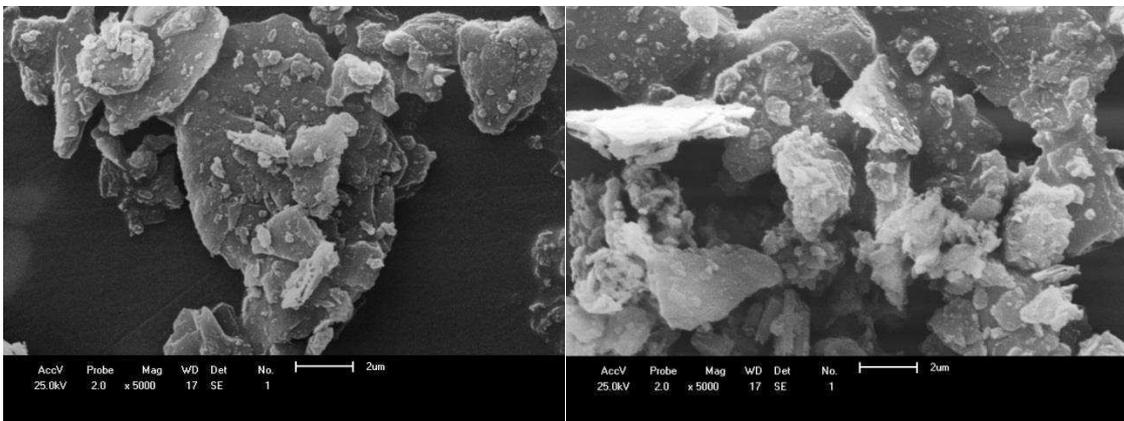
Figura 21 - Micrografia das argilas VP (a) e VPI (b) com ampliação de 5000X.



(a)

(b)

Figura 22 - Micrografia das argilas VA (a) e VAI (b) com ampliação de 5000X.



(a)

(b)

Analisando as Figuras 20, 21 e 22, referentes aos diferentes tipos de catalisadores, observa-se uma estrutura lamelar típica do mineral vermiculita. Essa morfologia apresentada pela vermiculita possibilita que outras moléculas se difundam para o seu interior e incorporem em sua estrutura, com grande variedade nos tamanhos das partículas, conforme estudos desenvolvidos por Mouzdahir, et al, (2009). Mesmo com os diferentes tipos de tratamentos empregados na argila, não foram observadas mudanças significativas na morfologia da vermiculita.

Verificou-se também que não houve uma distribuição uniforme das partículas, pois, visualizam-se partículas de diversos tamanhos em todos os catalisadores. Para os catalisadores VN e VNI as partículas variaram de 1 µm a

3  $\mu\text{m}$ , nos catalisadores VP e VPI as partículas apresentaram variação de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  e para os catalisadores VA e VAI as partículas apresentaram tamanhos variando de 1  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2 ETAPA 2: TESTES CATALÍTICOS

Após as caracterizações dos materiais argilosos, os mesmos foram testados como catalisadores na reação de transesterificação dos óleos de soja e de algodão.

Na Tabela 8 e na Figura 23 estão apresentados os resultados referentes aos testes catalíticos realizados com os catalisadores com o óleo de soja.

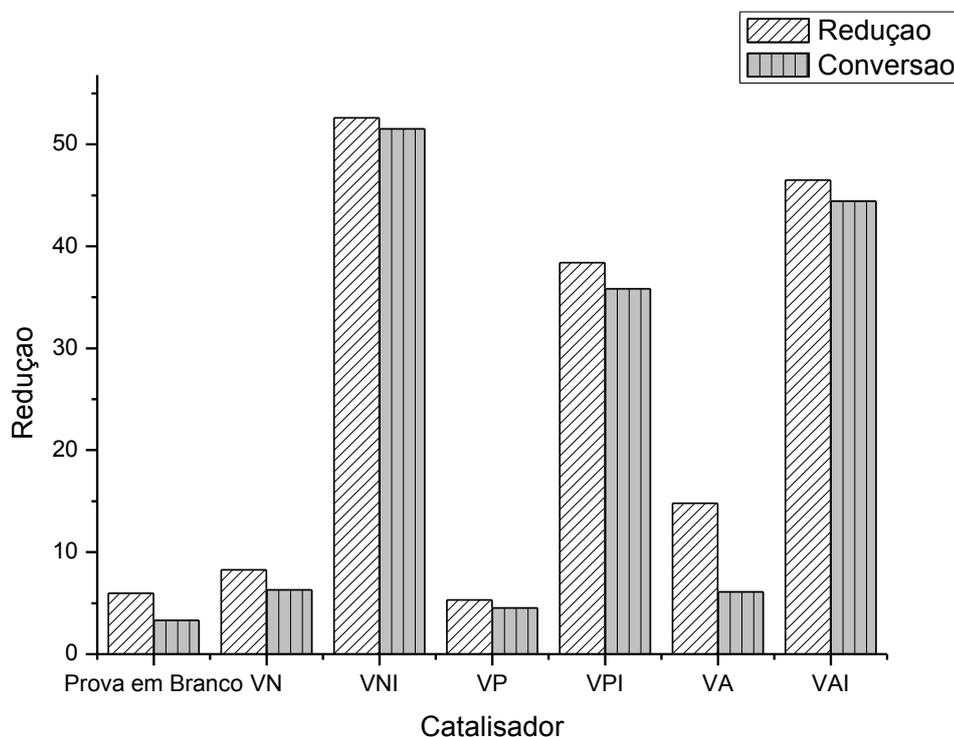
Tabela 8 - Viscosidade e conversão para o óleo de soja.

<b>CATALISADOR</b>	<b>VISCOSIDADE MÉDIA (<math>\text{mm}^2/\text{s}</math>)</b>	<b>REDUÇÃO DA VISCOSIDADE (%)</b>	<b>CONVERSÃO EM ÉSTER (%)</b>
Óleo de Soja	34,28	-----	-----
Prova em Branco	32,23	5,98	3,30
VN	31,44	8,28	6,30
VNI	16,25	52,59	51,51
VP	32,45	5,33	4,54
VPI	21,12	38,38	35,82
VA	29,20	14,81	6,09
VAI	18,34	46,49	44,43

Analisando os resultados referentes aos testes com o óleo de soja (Tabela 8 e Figura 23) percebe-se que os catalisadores VN, VP e VA apresentaram baixo desempenho na reação com conversões abaixo de 10 %. Na literatura Moura et al (2012), relata que geralmente os materiais argilosos naturais utilizados na catalise não apresentam propriedades catalíticas significativas. Para os catalisadores VP e VA esperava-se um aumento na conversão, porém pelas mudanças estruturais provocadas pelos tratamentos químicos, com a destruição da estrutura no caso do catalisador VA, os

resultados encontrados também não foram significativos. Porém, na literatura é reportado que materiais argilosos quimicamente tratados produzem catalisadores com elevada acidez e alta área superficial, dependendo do tipo de tratamento empregado.

Figura 23 - Gráfico da redução da viscosidade e conversão para o óleo de soja.



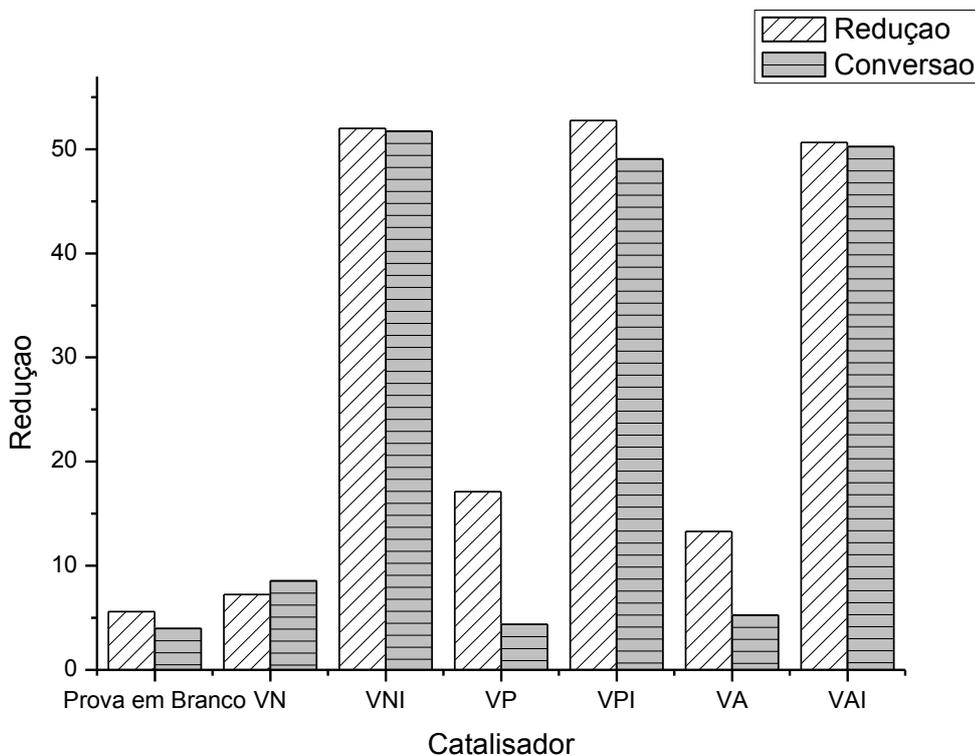
Os resultados mais significativos foram obtidos quando utilizaram-se os catalisadores argilosos impregnados (VNI, VPI e VAI), revelando que os tratamentos com o  $\text{MoO}_3$  elevaram significativamente a atividade desses catalisadores, melhorando seu desempenho na reação. Quando comparados os catalisadores impregnados (VNI, VPI e VAI) com os suportes (VN, VP, VA) observa-se claramente que a presença do metal (Mo) na argila aumentou significativamente a conversão, apresentando valores de 51,51 %, 35,82 % e 44,43 %. Em estudos realizados por Marinho (2012) as argilas tratadas com o trióxido de molibdênio obtiveram melhor desempenho na reação, aumentando em 3 vezes a conversão.

Na Tabela 9 e na Figura 24 encontram-se os resultados referentes aos testes catalíticos com o óleo de algodão.

Tabela 9 - Viscosidade e conversão para o óleo de algodão.

CATALISADOR	VISCOSIDADE MÉDIA (mm <sup>2</sup> /s)	REDUÇÃO DA VISCOSIDADE (%)	CONVERSÃO EM ÉSTER (%)
Óleo de Algodão	36,13	-----	-----
Prova em Branco	34,10	5,61	3,98
VN	33,51	7,25	8,56
VNI	17,34	52,01	51,75
VP	29,95	17,10	4,37
VPI	17,07	52,75	49,08
VA	31,32	13,30	5,26
VAI	16,22	50,64	50,26

Figura 24 - Gráfico da redução da viscosidade e conversão para o óleo de algodão.



De acordo com a tabela 9 e a Figura 24, percebeu-se que os catalisadores (VN, VP e VA) apresentaram atividade semelhante ao óleo de soja com conversões abaixo de 10% e os catalisadores impregnados (VNI, VPI,

VAI) obtiveram desempenho significativo com conversões 51,75 %, 49,08 % e 50,26 %, respectivamente.

O catalisador que apresentou melhor desempenho na reação foi a vermiculita natural impregnada (VNI) apresentando uma conversão de 51,51 % e 51,75 % para os óleos de soja e algodão, respectivamente. Esse comportamento demonstra que quando submetidos a processos de tratamentos químicos as argilas apresentam melhorias significativas nas suas propriedades catalíticas.

Mesmo havendo uma melhoria das propriedades catalíticas para as amostras impregnadas visualizadas através da redução de viscosidade e conversão, verifica-se que estas ainda não se encontram dentro do padrão estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que estabelece o valor da viscosidade cinemática entre 3,0 – 6,0 mm<sup>2</sup>/s e uma conversão de 96,8 % em relação ao teor de ester.

Logo, após os testes catalíticos o catalisador VNI foi selecionado, devido a sua melhor atividade na reação de transesterificação e pelo baixo custo na para a obtenção. Uma série de novos experimentos foram realizados nesse catalisador em diferentes condições de reação, buscando uma otimização do processo e a melhoria das conversões e redução da viscosidade.

#### 4.3 ETAPA 3: PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com base nos resultados obtidos nos testes catalíticos, demonstrados nas Tabelas 8 e 9 foi selecionado o melhor catalisador e foram estudados os efeitos das variáveis independentes, temperatura, tempo e percentual de catalisador sobre a resposta do percentual de conversão utilizando os óleos de soja e de algodão. Os resultados dos testes referentes aos experimentos do planejamento se encontram apresentados nas Tabelas 10 e 11. Destaca-se que por limitação do reator utilizado só foi possível trabalhar com temperaturas até 200 °C.

Tabela 10 - Planejamento experimental 2<sup>3</sup> com os pontos centrais para o óleo de soja.

VARIÁVEIS DE ENTRADA					
EXP.	TEMP. (°C)	T (h)	CAT. (%)	VISC. (mm <sup>2</sup> /s)	CONVERSÃO (%)
1	-1 (100)	-1 (4)	-1 (2)	31,05	2,00
2	1(200)	-1(4)	-1(2)	14,66	41,93
3	-1(100)	1(10)	-1(2)	31,47	4,44
4	1(200)	1(10)	-1(2)	12,56	55,98
5	-1(100)	-1(4)	1(8)	29,37	2,40
6	1(200)	-1(4)	1(8)	13,32	47,25
7	-1(100)	1(10)	1(8)	32,01	4,89
8	1(200)	1(10)	1(8)	13,32	49,00
9 (C)	0(150)	0(7)	0(5)	16,87	38,51
10(C)	0(150)	0(7)	0(5)	16,42	32,11
11(C)	0(150)	0(7)	0(5)	16,21	32,85

Tabela 11 - Planejamento experimental 2<sup>3</sup> com os pontos centrais para o óleo de algodão.

VARIÁVEIS DE ENTRADA					
EXP.	TEMP. (°C)	T (h)	CAT. (%)	VISC. (mm <sup>2</sup> /s)	CONVERSÃO (%)
1	-1 (100)	-1 (4)	-1 (2)	30,35	2,22
2	1(200)	-1(4)	-1(2)	14,27	49,81
3	-1(100)	1(10)	-1(2)	28,66	10,89
4	1(200)	1(10)	-1(2)	12,40	61,81
5	-1(100)	-1(4)	1(8)	35,33	2,59
6	1(200)	-1(4)	1(8)	12,27	61,81
7	-1(100)	1(10)	1(8)	33,61	2,23
8	1(200)	1(10)	1(8)	11,20	69,56
9 (C)	0(150)	0(7)	0(5)	17,04	42,71
10 (C)	0(150)	0(7)	0(5)	18,54	36,59
11 (C)	0(150)	0(7)	0(5)	18,10	39,77

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11, percebe-se que ao variar a temperatura de 150 °C para 200 °C ocorre um aumento da conversão em éster acarretando uma redução gradativa da viscosidade, independente do percentual de catalisador e do tempo reacional. Logo a temperatura foi a variável de maior influência na reação.

Embora, Silva (2008) e Silva (2010) não tenham realizado planejamento experimental, os mesmos já relatam sobre a influência da temperatura na reação de transesterificação contribuindo para o aumento na conversão dos ésteres etílicos, concluindo que a temperatura é a variável de maior influência na reação. Este comportamento pode ser observado nas Figuras 25 e 26 onde estão apresentados os gráficos de Pareto que representam a influência das variáveis para os óleos de soja e algodão na reação de transesterificação.

Figura 25 - Gráfico de Pareto para Conversão (%) na reação de transesterificação do óleo de soja.

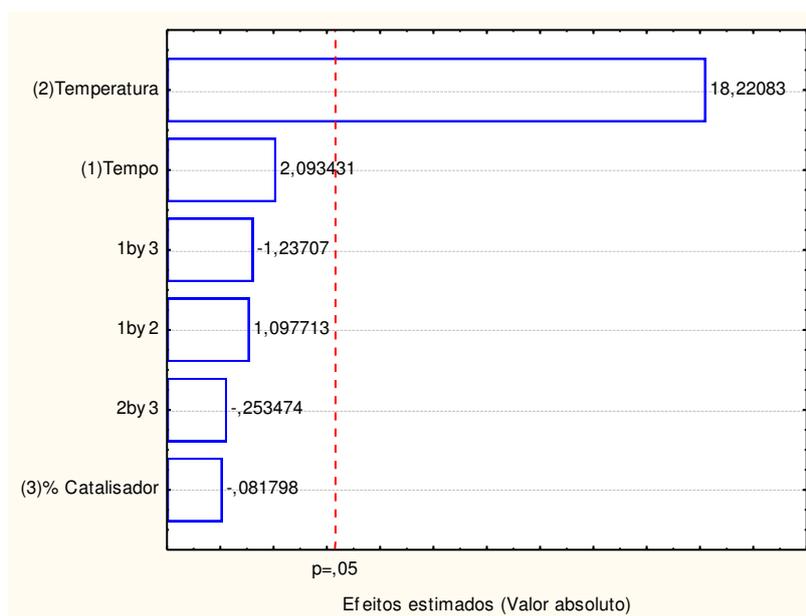
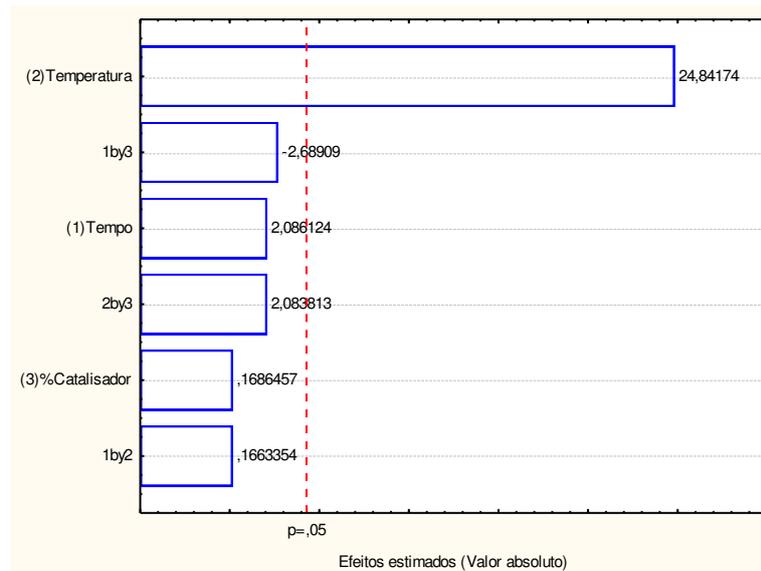


Figura 26 - Gráfico de Pareto para Conversão (%) na reação de transesterificação do óleo de algodão.



A análise destes resultados revelou que somente a temperatura apresentou efeito estatístico significativo e com efeito positivo, isto é, o aumento na temperatura da reação resultará em menores valores de triacilglicerídeo, por sua vez, menores valores de viscosidade. Este fato encontra-se de acordo com o que foi observado para o éster, isto é, em temperaturas elevadas haverá maior teor de éster e, conseqüentemente, menor quantidade de triacilglicerídeos. Segundo Silva (2011) a maior influência da temperatura no processo, e a sua predominância, como variável de maior influência, pode ser resultado da falta de agitação do meio reacional, que conseqüentemente limita a homogeneização do álcool e do catalisador no meio.

No modelo em estudo foi obtido um valor de  $R^2$  de 0,9538 para a conversão em soja e de 0,9716 para a conversão em algodão, resultando em 95,38 % e 97,16 % das variações que podem ser explicadas por este modelo em relação à conversão em ésteres etílicos, conforme descrito nas Tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Resultado da ANOVA para a conversão com o óleo de soja.

<b>FATOR</b>	<b>S.Q</b>	<b>G.L</b>	<b>M.Q</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>tabelado</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Regressão	4157,4867	6	692,9144	13,76	6,163	0,9538
Resíduo	201,3552	4	50,3388			
Falta de Ajuste	176,8408	2	2,5312	7,11		
Erro Puro	24,5144	2	0,3558			
Total	4358,8419	10				

Tabela 13 - Resultado da ANOVA para a conversão com o óleo de algodão.

<b>FATOR</b>	<b>S.Q</b>	<b>G.L</b>	<b>M.Q</b>	<b>F<sub>calculado</sub></b>	<b>F<sub>tabelado</sub></b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Regressão	5931,0716	6	988,5119	22,80	6,163	0,9716
Resíduo	173,3551	4	43,33878			
Falta de Ajuste	154,6183	2	2,5312	7,11		
Erro Puro	18,7368	2	0,3558			
Total	6104,4267	10				

Box *et al.* (1978) observou que para que uma regressão seja preditiva e estatisticamente significativa, o valor de  $F_{cal}$  deve ser superior, no mínimo, ao valor de  $F_{tab}$ , cerca de 4 a 5 vezes. Portanto, conforme análise dos resultados constantes nas Tabelas 12 e 13, verificou-se que a razão entre  $F_{cal}$  e  $F_{tab}$  foi 2 vezes superior para o óleo de soja e 3,69 para o óleo de algodão. Pela análise dos resultados da ANOVA, pode-se descrever que o modelo obtido descreve o processo apenas do ponto de vista estatístico porém não sendo altamente preditivo.

Verifica-se através dos gráficos de superfície Figuras 26, 27, 28 e 29, que para os dois óleos necessita-se de uma faixa de temperatura acima de 180 °C independente do percentual de catalisador e do tempo de reação para se obter altas conversões.

Figura 27 - Superfície de resposta para a variação de temperatura e tempo (soja).

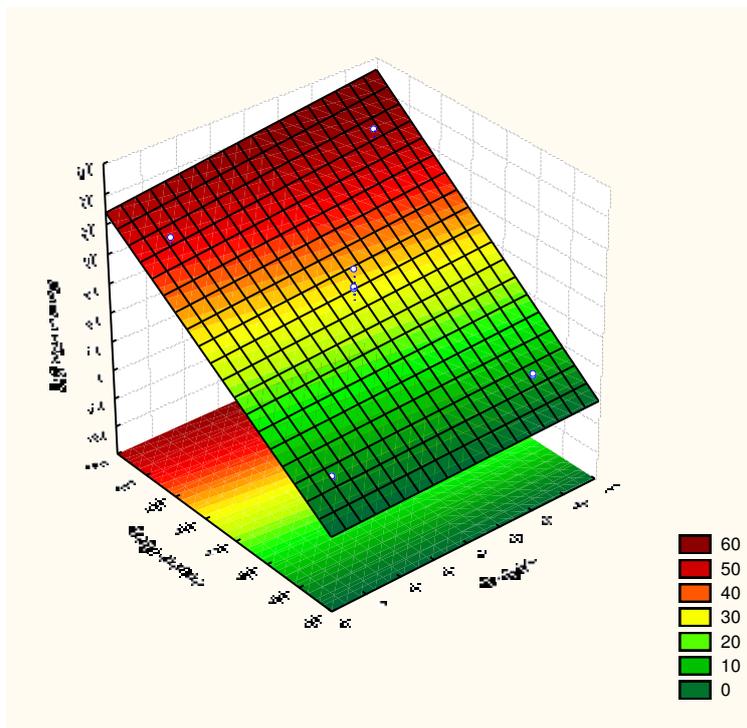


Figura 28 - Superfície de resposta para a variação de temperatura e catalisador (soja).

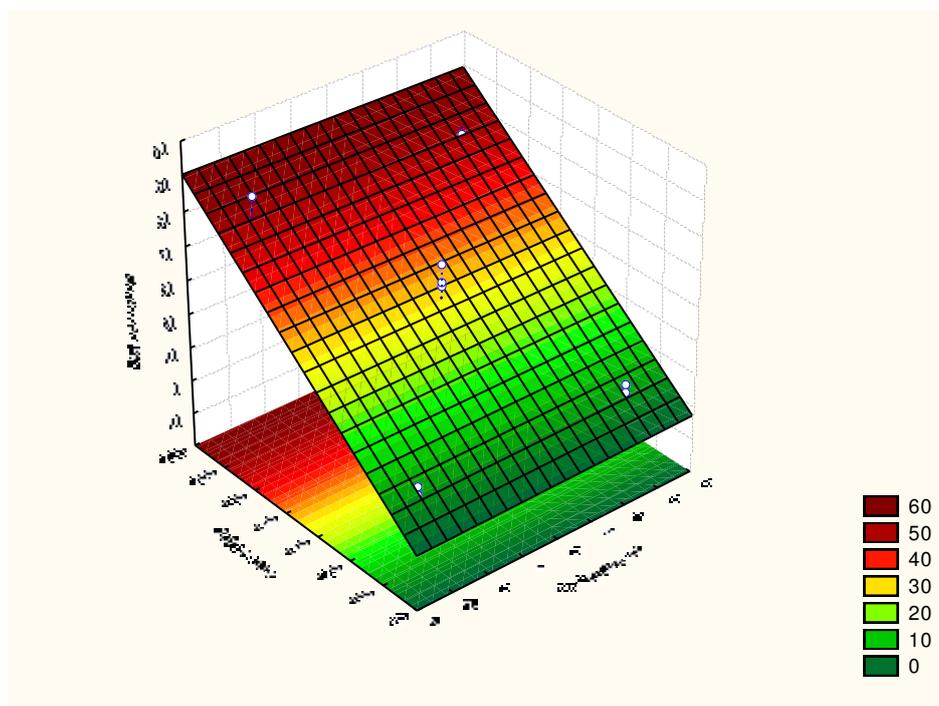


Figura 29 - Superfície de resposta para a variação de temperatura e tempo (algodão).

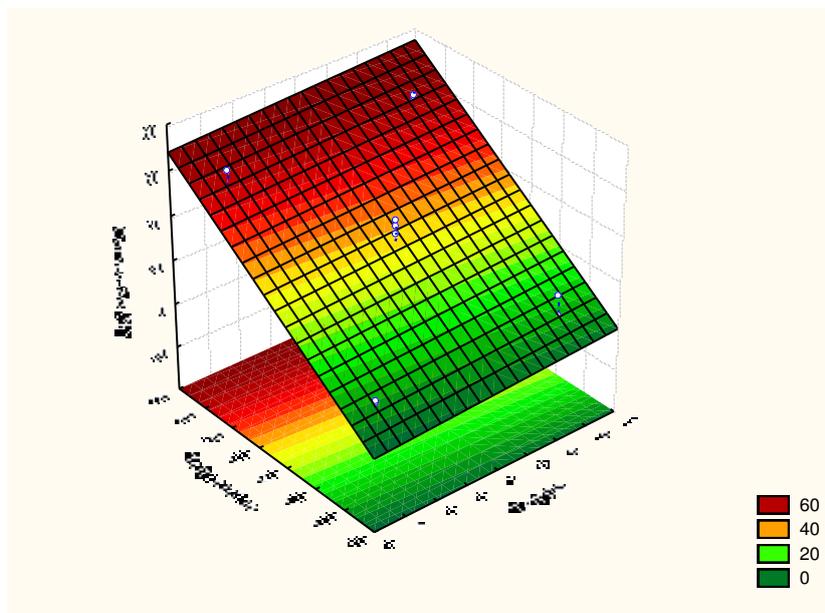
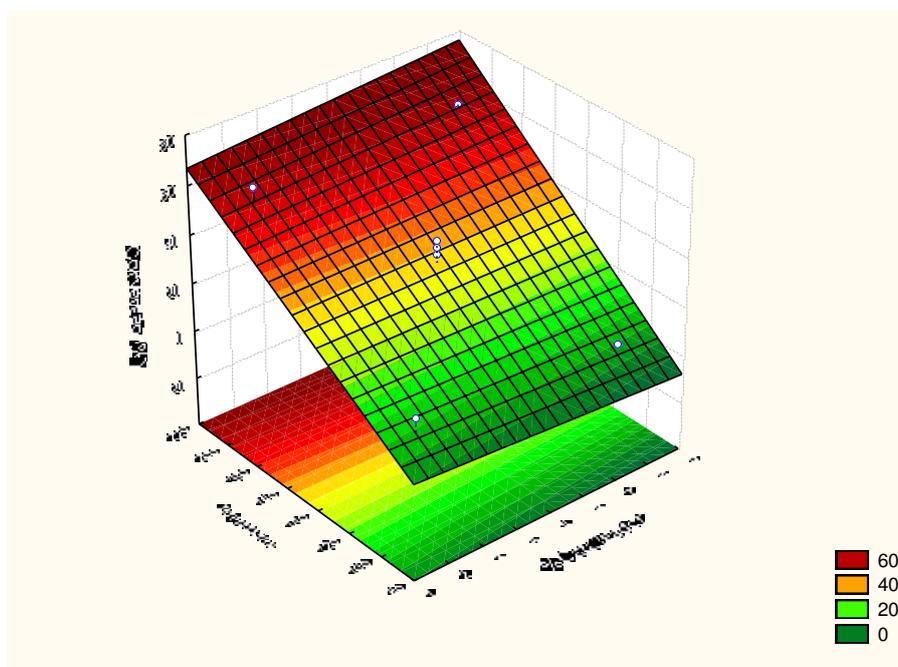


Figura 30 - Superfície de resposta para a variação de temperatura e catalisador (algodão).



#### 4.4 ETAPA 4: UTILIZAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL COM AGITAÇÃO

No estudo do efeito da agitação do meio reacional, foram utilizadas as mesmas condições da melhor conversão do planejamento experimental, utilizando 200 °C, 2 % de catalisador e 4 horas de reação. Os resultados dos testes catalíticos com agitação estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Viscosidade e conversão para o sistema com agitação.

CATALISADOR + ÓLEO	VISCOSIDADE (mm <sup>2</sup> /s)	REDUÇÃO DA VISCOSIDADE (%)	CONVERSÃO EM ÉSTER (%)
VNI + Óleo de Soja	7,68	77,59	81,09
VNI + Óleo de Algodão	9,84	72,76	79,71
ANP	3 – 6	----	96,8

Pela análise da Tabela 14 pode-se observar que a agitação do meio reacional influencia na reação de transesterificação e conseqüentemente na redução de viscosidade e conversão em éster, comparando os resultados com as normas exigidas pela ANP, verifica-se uma grande aproximação dos dados com os parâmetros exigidos pela mesma. Em estudos realizados por Marinho (2012) foi ressaltado a importância da agitação do sistema para a melhor homogeneização dos produtos reacionais. A agitação do meio reacional irá proporcionar uma maior dispersão do catalisador, possibilitando uma maior interação do catalisador com as moléculas do óleo e do álcool.

Quando utilizou-se um sistema estático com as mesmas condições a conversão encontrada com ambos os óleos correspondeu a aproximadamente 50 % (Tabelas 10 e 11), na análise do estudo com a agitação a conversão aumenta consideravelmente e conseqüentemente a viscosidade sofre um elevado decréscimo.

#### 4.5 ETAPA 5: REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

Uma das principais vantagens do catalisador heterogêneo em relação ao homogêneo está relacionado ao prolongado tempo de vida útil. No entanto, a

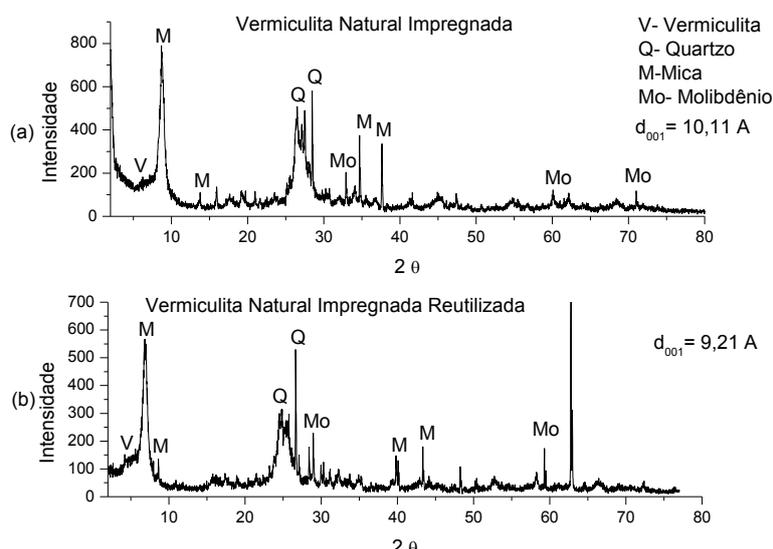
lixiviação do componente ativo do catalisador pode causar a sua desativação. Na Tabela 15 estão apresentados os resultados dos testes catalíticos com os catalisadores nos dois ciclos reacionais.

Tabela 15 - Viscosidade e conversão para os catalisadores VNI e VNIR.

CATALISADOR	VISCOSIDADE (mm <sup>2</sup> /s)	REDUÇÃO (%)	CONVERSÃO (%)
VNI – 1º Ciclo	13,32	61,43	47,25
VNI – 2º Ciclo	13,39	60,93	45,94

Pela análise da Tabela 15, no teste catalítico o catalisador apresentou um desempenho semelhante para ambos os ciclos. No primeiro ciclo reacional o catalisador alcançou uma conversão em éster de 47,25 % e manteve-se constante para o segundo ciclo alcançando uma conversão de 45,94 %, portanto, a sua atividade permaneceu ativa, indicando que o metal não foi lixiviado completamente, continuando na estrutura da argila agindo como o catalisador na reação. Os resultados encontrados ainda não estão de acordo com os valores estabelecidos pela ANP, mais, revelam que a vermiculita natural impregnada mantém a sua atividade no mínimo em dois ciclos reacionais. Na Figura 30 estão apresentadas as curvas de difração de raios X do catalisador VNI antes da reação e VNIR depois da reação.

Figura 31 - Curvas de difração de raios X das argilas VNI e VNIR.



Analisando as curvas de difração dos catalisadores VNI e VNIR, observa-se que houve a permanência dos picos característicos da argila, como também do componente ativo, mostrando que não houve lixiviação total do metal, apresentando uma redução do espaçamento interlamelar da fase vermiculita de 10,11 Å na VNI para 9,21 Å na VNIR. Não foi possível identificar o pico correspondente a  $2\theta$  igual a  $64^\circ$  este pico apresentou-se bastante intenso.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

Os tratamentos químicos modificaram a estrutura e as propriedades da vermiculita;

O método de pilarização estudado não foi eficiente para a argila vermiculita devido a grande quantidade de outros componentes presentes na argila, dificultando assim o seu processo de expansão lamelar;

O método de dispersão física do molibdênio pode ser utilizado com êxito na síntese dos catalisadores para a síntese de biodiesel;

A reação conduzida em sistema reacional estático pode ser utilizada na obtenção de biodiesel, por meio da reação de transesterificação;

Os materiais impregnados demonstraram melhor desempenho na reação alcançando conversões elevadas;

O catalisador VNI apresentou-se como um catalisador promissor para a obtenção de biodiesel por meio da reação de transesterificação;

A temperatura, segundo os planejamentos experimentais, foi a variável de maior influência na reação de transesterificação etílica dos óleos de soja e algodão, operando em sistema reacional estático;

Na realização do teste com agitação o catalisador VNI apresentou elevada atividade, mostrando que a agitação influencia na reação;

Na reutilização do catalisador VNI, manteve-se ativo no segundo ciclo reacional, alcançando uma conversão semelhante a do primeiro ciclo.

## 6 PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para a realização de trabalhos futuros, sugere-se:

- ✓ Estudar o equilíbrio cinético e a energia de ativação pela equação de Arrhenius;
- ✓ Avaliar a influência da pressão e agitação na reação de transesterificação;
- ✓ Estudar outros percentuais de impregnação do MoO sobre o suporte, para aperfeiçoar o processo;
- ✓ Utilizar outros óxidos metálicos para impregnar a argila visando aumentar a eficácia na obtenção de biodiesel;
- ✓ Testar os catalisadores na reação de esterificação;
- ✓ Aprofundar o estudo da reutilização do catalisador em outros ciclos e em sistemas com agitação;
- ✓ Aprofundar o estudo da influência da temperatura.

## REFERÊNCIAS

ANP – Biocombustível. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=470>. Acessado em: Fevereiro de 2012.

ATKINS, P. e JONES, L.; Princípios de Química; Bookman, Porto Alegre, 3ª Ed., reimpressão, 2006, pag. 256.

BERTELLA, F.; SCHWANKE, A. J.; WITTEE LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; Estudo da Ativação Ácida de uma Argila Bentonita, PERSPECTIVA, Erechim. v.34, n.127, p. 105-111, setembro/2010.

BOX, G. E. P; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S.; Statistics for experimenters: an introductions to design, data analysis and model buiding, New York: Wiley & Sons Inc. 1978, 653p.

BUENO, L. S. R. Estudo da influencia da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica / PUCPR) Curitiba – PR, 2007.

CARDOSO, A. L. Catalisadores heterogêneos a base e heteropoliácidos e estanho para a produção de biodiesel. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Viçosa . Viçosa, MG, 2012.

CARDOSO, A. L. Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Viçosa . Viçosa, MG, 2008.

COSTA, G. E. L; NEUMANN, R; Transformação de Vermiculita para biotita, visando melhor refinamento via método de Rietveld para quantificação de fases: estudo de caso com a Vermiculita de Santa Luzia – PB. In XVII Jornada de Iniciação Científica – CETEM – Rio de Janeiro – 2009.

COUTINHO, A. C. S. L. S, Hidrodessulfurização de Tiofeno sobre Materiais Nanoestruturados contendo Cobalto e Molibdênio. Tese (Doutorado em Química), Universidade federal do Rio Grande do Norte – UFRN, 2006.

CRUZ, R. S; LOBO, I. P; FERREIRA, S. L. C; Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. Quim. Nova, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009.

DEDAVID, B.A; GOMES, C. I; MACHADO, G; Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação das amostras, Porto Alegre - 2007. Dissertação de Mestrado – Universidade federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro – 2008.

DELATORRE, A. B.; RODRIGUES, P. M.; AGUIAR, C. J.; ANDRADE, V. V. V.; ARÊDES, A.; PEREZ, V. H.; Produção de Biodiesel: Considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. Perspectivas Online, Vol. 1, Nº 1, 2011.

EMBRAPA ALGODÃO (2003). Cultura do Algodão Herbáceo na Agricultura Familiar. Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/subprodutos.htm>. Acessado em: Setembro, 2012.

ENCARNAÇÃO, A. P. G.; Geração de Biodiesel pelo processo de Transesterificação e Hidroesterificação, uma avaliação econômica, 2008.

FAZAL, M. A; HASEEB, A. S. M. A.; MASJUKI, H. H.; Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; Elsevier, Vol. 15 , p. 1314–1324, 2011.

FEITOSA, A. C.; Síntese e Caracterização do ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> impregnado com CuO e KI para Obtenção de Biodiesel. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharias de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande – PB, 2012.

FENELONOV, V. B., ROMANNIKOV, V. N., DEREVYANKIV, A. Y. Mesopore size and surface área calculations for hexagonal mesophases using low-angle XRD and adsorption data. *Microporous Materials*, v. 28, p. 57-72, 1999.

FROEHNER, S; LEITHOLD, J; JÚNIOR, L. F. L, Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 8, Curitiba – PR, Outubro, 2007.

GUERRA D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLD, C. Influência da razão Al/Argila no processo de pilarização da esmectita. *Cerâmica*, v.52, n.323, p.200-206, 2006

JUNIOR, U. G. S; AQUINO, F. M; COSTA, C; Hidrofobização da Vermiculita a partir de Gordura Vegetal, In *Anais do II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte-Nordeste de Educação Tecnológica da Paraíba – João Pessoa – 2007*.

KNÖZINGER, H.; TAGLAUER, E. Spreading and wetting. In: ERL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. *Preparation of solid catalyst*, 1<sup>a</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH, 650, 1999.

LEÃO, L. S. Estudo empírico e cinético da esterificação de ácidos graxos saturados sobre o ácido níobico. *Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, 2009*.

LIMA, L. C. O.; RODRIGUES, F, A. Usinas de biodiesel e falhas no mercado de leilões. *Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural*. Rio Branco – Acre, 20 a 23 de julho de 2008.

LIMA, A. P.; SILVA, T. A. R.; NETO, W. B.; SANTOS, D. Q.; HERNÁNDES -

TERRONES, M. G. Análise das influências de diversas variáveis na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel etílico de girassol através de um planejamento fatorial. 5º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Salvador-Ba. 2012.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. Química Nova, v. 22, n.1, p.104-109, 1999.

MARINHO, J. C.; Biodiesel Obtido a partir do Óleo de Soja e Algodão Utilizando Argilas Pilarizadas e Impregnadas com Óxido de Molibdênio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, Campina Grande – 2012.

MILINSK, M. C. Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2007.

MINISTERIO DA AGRICULTURA. Soja, 2011, disponível em <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/soja>, acessado em agosto de 2012.

MISSÃO, M. R. Soja: origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado. Revista de Ciências Empresariais, Maringá, v. 3, n. 1, p. 7-15, 2006.

MORAIS, M. S. A. BODIESEL DE SEBO: AVALIAÇÃO DE PROPRIEDADES E TESTES DE CONSUMO EM MOTOR A DIESEL. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre, 2008.

MOTHÉ, C. G; CORREIA, D. Z; CASTRO, B. C. S; CAETANO, M; Otimização da Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Mamona, Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

MOUZDAHIR , Y. EI, ELMCHAOURI, A., MAHBOUB, R. , GIL, A., KORILI, S.A.; Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment, Powder Technology , nº189, p 2–5, 2009.

MOURA, K. F.; FARIAS, A. F. F.; NASCIMENTO, J. D. S. S; SOUZA, A. G.; CUTRIM, A. A.; SANTOS, I. M. G. Argilas naturais e modificadas aplicadas como catalisadores na obtenção de biodiesel. 5º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Salvador-Ba. 2012.

NETO, E. T; NETO, A. A. T; Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. Química Nova, v. 33,Nº 3, p. 809-817, 2009.

OLIVEIRA, F. C. C; SUAREZ, P. A. Z; SANTOS, W. L. S. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. Química Nova na Escola. Nº 28, MAIO 2008a.

OLIVEIRA, M. M.;Obtenção de Isotermas de troca iônica de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{3+}$  em Vermiculita e suas caracterizações, 109p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba – UFPB – João Pessoa – PB, 2008b.

OTERA, J.; NISHIKIDO, J. Esterification. 2ª ed., Wiley-VCH Verlag GmbH e Co: Weinheim, 376p, 2010.

PICCOLI, R.; MEXIAS, A.; FIGUEIRA, R.; MONTEDO, O.; BERTAN, F.; Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

PELISSON, L. Análise direta de mono, di e triacilglicerídeos em biodiesel por cromatografia gasosa de alta resolução: resolução ANP 42 e suas extensões. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Paulo – São Carlos, 2008.

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 em Engenharia Metalúrgica e Materiais) Universidade de São Paulo – USP - 2008.

PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxições de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. Química Nova. vol.28 n° 5. São Paulo. 2005.

RAMOS, L. P.;;\* SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S.; Tecnologias de Produção de Biodiesel, Rev. Virtual Quim., 2011, 3 (5), 385-405. Data de publicação na Web: 22 de outubro de 2011.

REN, J.; WANG, A.; LI, X.; CHEN, Y.; LIU, H.; HU, Y. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by Ni-Mo sulfides supported on a mixture of MCM-41 and HY zeolite. Applied Catalysis A: General, vol. 344, p. 175-182, 2008.

REZENDE, M. J.C.;; FARIAS, R.C.M.;; OLIVEIRA, C. H.;;PINTO, A. C.;; Avaliação de catalisadores a base de argila na produção de biodiesel, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

RODRIGUES, J. J; Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande – Campina Grande – PB, 2011.

SALES, H. B.; SnO<sub>2</sub> Suportado em Argila para Síntese de Biodiesel, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba – João Pessoa, 2009.

SANTOS, C. P. F; MELO, D. M. A; MELO, M. A. F; SOBRINHO, E. V; Caracterização e usos de argilas Bentonitas e Vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução, Cerâmica vol.48 no. 308, São Paulo, Oct./Dec. 2002.

SARMA, A.K.; SINGH CHOUHAN, A.P.; Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review; Elsevier; Vol. 15, p. 4378– 4399-2011.

SILVA, L. R. D; GARLA, L. C, Atividade e seletividade de catalisadores a base de caulim modificado, *Quim. Nova*, Vol. 2, São Paulo, Julho 1998.

SILVA, A. A.; Novos catalisadores a base de argilas para a produção do Biodiesel, 167p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos)- Universidade Federal de Campina Grande - UFCG - Campina Grande - PB, 2008.

SILVA, F. C.; FERREIRA, V.F.; SOUZA, M.C.B.V.; Adaptação de forno de micro-ondas doméstico para realizações de reações de transesterificação sob refluxo e catálise por argilas, *Química Nova*, v.29, p.376-380, 2006.

SILVA, J. D. S.; Avaliação da Eficiência de Catalisador a Base de Argila na Produção do Biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande - PB, 2010.

SILVA, A. O.; Preparação e Caracterização de um material híbrido, à base de vermiculita modificada com quitosana, para a remoção de íons chumbo presentes em efluentes sintéticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Rio Grande do Norte – 2010.

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 (Doutorado em engenharia de processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

SILVA, A. A, Contribuição ao estudo das bentonitas do município de boa vista estado da Paraíba. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade de São Paulo – Escola Politécnica, São Paulo, 2011.

SOUZA, J. K. D.; FILHO, P. F. A.; SILVA, D. I. O.; LIRA, B. F.; SANTOS, I. M. G., SOUZA, A. G.S; Desenvolvimento de Catalisadores Heterogêneos para Transesterificação, in IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas, João Pessoa, PB – 2010.

SOUZA SANTOS, P; Ciência e Tecnologia de Argilas; Volume 3, 2 ed., São Paulo – Brasil, 1992.

SUAREZ, P.A.Z.; e MENEGHETTI, S.M.P. 70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil. Química Nova, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGHETTI, S.M.P.; MENEGHETTI, M.R. e WOLF, C.R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na óleoquímica. Química Nova, v. 30, p. 667-676, 2007

SCHWANKE, A.; PERGHER, S. B. C.; PENHA, F. G. Pilarização de Argilas – Estudo da Velocidade de Agitação. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2008.

UGARTE, J. F. O; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; Vermiculita, Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia - Rio de Janeiro – 2005.

UGARTE, J. F. O; MONTE, M. B. M; Estudo da Vermiculita como adsorvente de óleo e metal passado, Centro de Tecnologia Mineral - Ministério da Ciência e Tecnologia - Rio de Janeiro – 2004.

WANDERLEY, A. F.; Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba – UFPB – João Pessoa – 2009.

# ANEXOS

ANEXO A – FICHA CATALOGRAFICA VERMICULITA

77-0022		Wavelength= 1.54060								C										
(Mg <sub>2.36</sub> Fe <sub>0.48</sub> Al <sub>1.16</sub> )(Al <sub>1.28</sub> Si <sub>2.72</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4.32</sub> Mg <sub>0.32</sub> )											2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Magnesium Iron Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate											6.157	999*	0	0	2	31.155	32	0	0	10
Vermiculite 2M											12.333	3	0	0	4	31.639	1	0	2	8
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated											18.544	8	0	0	6	32.452	1	1	1	9
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Cor.: 9.04											19.269	36	1	1	1	33.284	1	1	1	8
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++											19.269	36	1	1	0	33.861	5	1	3	0
Ref: Mathieson, A.M., Walker, G.F., Am. Mineral., 39, 231 (1954)											19.571	15	0	2	1	33.861	2	0	0	0
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)											19.920	1	1	1	1	34.014	9	1	3	2
a: 5.33 b: 9.18 c: 28.9 A: 0.5806 C: 3.1481											20.298	1	0	2	2	34.224	2	0	2	9
$\alpha$ : $\beta$ : 97.0 $\gamma$ : Z: 4 mp:											20.569	5	1	1	3	34.658	9	2	0	4
Ref: Ibid.											20.943	4	1	1	2	34.787	18	1	3	2
Dx: 2.267 Dm:											21.457	15	0	2	3	35.215	11	2	0	2
Peak height intensity. Specimen from Kenya. R-factor: 0.170.											21.865	6	1	1	4	35.372	21	1	3	4
C.D. Cell: a=28.742, b=9.180, c=5.330, $\beta$ =93.61,											22.359	14	1	1	3	35.949	3	1	1	9
a/b=3.1309, c/b=0.5806, S.G.=A2/a(15). PSC: mC137.12. See											22.987	4	0	2	4	36.742	1	2	0	6
PDF 16-613. At least one TF missing. Calc. density unusual but											23.510	5	1	1	5	36.855	1	1	3	4
tolerable. Mwt: 479.02. Volume[CD]: 1403.52.											24.103	1	1	1	4	36.923	2	0	2	10
											24.812	25	0	0	8	37.621	20	0	0	12
											24.812	0	2	5	0	37.621	2	0	4	0
											25.441	1	1	1	6	37.780	38	1	3	6
											26.113	3	1	1	5	37.780	1	1	1	11
											26.906	2	0	2	6	38.719	1	1	1	10
											27.602	7	1	1	7	39.065	2	2	2	1
											28.339	3	1	1	6	39.065	2	2	2	0
											29.191	7	0	2	7	39.223	1	0	4	0
											29.950	2	1	1	8	39.354	1	0	4	1
											30.739	3	1	1	7	39.354	1	2	2	3

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
39.722	2	0	2	11	50.893	1	0	0	16	57.931	1	0	4	13	66.135	1	3	3	10
39.722	2	2	0	8	50.893	0	0	4	10	57.931	2	4	6	6	66.375	1	0	6	8
39.870	2	1	3	6	51.470	1	2	2	9	58.097	1	1	5	8	66.375	1	2	0	16
39.983	1	2	2	4	52.257	1	2	2	12	58.207	1	0	2	17	66.555	1	1	3	18
40.385	1	0	4	3	52.257	1	3	13	3	58.568	4	2	0	16	66.899	1	2	2	15
40.477	1	2	2	2	52.413	1	3	1	2	58.568	4	1	3	14	67.131	1	2	4	11
40.650	1	1	1	12	52.514	1	3	1	1	59.301	1	1	1	18	67.255	1	1	1	19
40.794	1	2	2	5	52.514	2	3	1	3	59.488	1	2	4	7	67.255	1	1	5	13
40.923	1	2	0	6	52.698	2	1	5	1	59.611	1	1	5	9	67.977	1	2	2	18
41.079	2	1	3	8	52.698	1	5	0	0	60.178	12	1	5	8	67.977	1	1	5	12
41.440	1	2	2	3	52.837	1	3	1	4	60.178	3	3	2	2	68.558	1	3	1	15
41.580	1	1	1	11	52.837	1	2	4	3	60.374	9	2	0	14	69.356	2	3	3	8
41.682	1	1	3	7	53.118	2	0	4	11	60.374	1	1	1	17	69.356	3	3	12	14
41.840	1	2	2	6	53.118	2	2	4	1	60.459	9	0	6	0	69.585	3	1	5	12
42.385	1	0	4	5	53.357	2	3	1	1	60.459	9	3	1	11	69.585	0	6	10	10
42.631	1	0	2	12	53.357	2	3	1	5	60.519	10	1	3	16	69.732	1	1	3	19
42.631	1	2	2	4	53.724	1	2	2	10	60.519	10	3	3	4	70.305	1	1	5	13
43.107	1	2	2	7	53.724	2	4	2	2	60.838	3	0	6	2	70.305	2	4	15	15
43.672	10	1	3	8	53.836	1	1	1	15	61.042	2	3	3	1					
43.672	0	0	4	6	53.836	1	1	5	4	61.042	3	3	5	5					
44.167	1	0	0	14	53.979	1	2	4	5	61.166	1	2	4	8					
44.524	1	1	1	12	54.066	2	1	5	3	61.265	1	2	2	13					
44.524	2	2	2	8	54.066	2	3	1	6	61.265	1	1	5	10					
44.961	5	2	0	8	54.558	2	2	2	13	61.461	1	1	3	15					
45.115	11	1	3	10	54.558	2	1	5	5	61.704	2	3	3	2					
45.250	6	0	4	7	54.763	6	2	0	12	61.704	3	3	6	6					
45.579	1	0	2	13	54.911	14	1	3	14	61.864	2	2	4	11					
45.579	1	2	2	6	54.911	14	0	2	16	61.864	1	5	9	9					
46.247	1	2	2	9	55.459	1	0	4	12	61.968	2	0	6	4					
46.567	1	1	1	14	55.459	2	4	4	4	62.275	1	3	1	12					
46.970	1	0	4	8	55.594	1	1	5	6	63.003	1	2	4	9					
47.413	1	1	3	11	55.869	1	2	4	7	63.245	1	0	4	15					
47.413	2	2	2	7	56.109	2	3	1	8	63.485	1	1	3	17					
47.547	1	1	1	13	56.109	2	2	2	11	63.752	1	1	5	10					
48.091	1	2	2	10	56.636	1	2	4	5	63.752	1	1	1	18					
48.091	1	1	3	10	56.755	1	1	5	7	64.024	1	2	2	14					
48.625	1	0	2	14	56.993	1	2	2	14	64.222	1	3	1	13					
48.863	1	0	4	9	57.094	1	1	1	16	64.461	6	2	0	18					
49.364	1	2	2	8	57.094	2	4	8	8	64.461	1	1	3	16					
49.606	1	2	0	10	57.167	1	1	5	6	64.971	1	0	0	20					
49.606	1	1	1	15	57.340	1	3	1	5	64.971	1	2	2	17					
49.756	2	1	3	12	57.340	3	1	9	9	65.119	1	1	5	12					
50.644	1	1	1	14	57.812	1	0	0	18	66.135	1	3	3	6					

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.4

ANEXO B – FICHA CATALOGRAFICA DO MoO<sub>3</sub>

89-5108		Wavelength= 1.54060					C				
MoO <sub>3</sub>		2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
Molybdenum Oxide		12.768	355	0	2	0	52.033	30	1	6	1
		23.333	817	1	1	0	52.787	125	2	1	1
		25.699	367	0	4	0	52.787		0	8	0
Molybdite, syn		25.885	233	1	2	0	53.224	15	2	4	0
		27.298	999*	0	2	1	54.110	49	2	2	1
Rad.: CuK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated		29.685	34	1	3	0	55.134	100	1	1	2
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 4.48		33.095	98	1	0	1	56.322	67	2	3	1
Ref.: Calculated from ICSD using POWD-12++		33.739	261	1	1	1	56.322		0	4	2
Ref: Andersson, G., Magneli, A., Acta Chem. Scand., 4, 793 (1950)		34.362	38	1	4	0	56.419	60	1	2	2
		35.467	82	0	4	1	57.109	2	2	5	0
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)		35.607	51	1	2	1	57.667	105	1	7	1
a: 3.962 b: 13.855 c: 3.701 A: 0.2860 C: 0.2671		38.545	87	1	3	1	58.079	18	1	8	0
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 4 mp:		38.973	224	0	6	0	58.520	10	1	3	2
Ref: Ibid.		39.660	139	1	5	0	58.822	103	0	8	1
Dx: 4.706 Dm:		42.367	56	1	4	1	59.200	6	2	4	1
		45.425	11	1	6	0	61.385	11	1	4	2
		45.765	74	2	0	0	61.638	29	2	6	0
		46.306	112	2	1	0	62.844	97	2	5	1
		46.306		0	6	1	63.761	3	1	8	1
		47.711	3	2	2	0	64.476	64	0	6	2
		49.198	149	0	0	2	64.957	67	1	9	0
		50.062	118	2	3	0	64.957		1	5	2
		51.045	13	0	2	2	66.754	37	2	7	0
		51.576	28	1	7	0	67.145	11	2	6	1

Peak height intensity. Resublimed at about 1073 K. PSC: oP16.  
See PDF 89-7112. No R value given. At least one TF missing.  
Mwt: 143.94. Volume[CD]: 203.16.

2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l
67.555	22	0	10	0	89.404	16	3	6	1
69.189	5	1	6	2					
69.449	27	2	0	2					
69.826	28	2	1	2					
70.305	8	1	9	1					
70.955	2	2	2	2					
71.734	1	3	1	0					
72.059	6	2	7	1					
72.425	2	2	8	0					
72.818	75	2	3	2					
72.818	75	3	2	0					
74.043	12	1	7	2					
75.061	2	0	8	2					
75.396	8	2	4	2					
76.528	20	3	0	1					
77.318	15	3	4	0					
77.318		1	10	1					
77.567	27	2	8	1					
77.981	3	3	2	1					
78.725	27	2	5	2					
78.725	27	0	2	3					
79.502	10	1	8	2					
79.842	9	3	3	1					
79.842		1	11	0					
80.500	1	3	5	0					
81.683	5	1	0	3					
82.041	12	1	1	3					
82.297	25	3	4	1					
82.618	20	2	6	2					
83.030	6	0	4	3					
83.030		1	2	3					
83.672	27	2	9	1					
83.672		0	12	0					
84.431	4	3	6	0					
84.852	17	1	11	1					
84.852		1	3	3					
85.446	6	2	10	0					
85.578	14	3	5	1					
85.578		1	9	2					
87.241	28	2	7	2					
87.379	8	1	4	3					
87.981	18	0	10	2					
87.981		1	12	0					
88.675	18	0	12	1					
89.044	9	3	7	0					

## ANEXO C – FICHA CATALOGRAFICA DO QUARTZO (SiO<sub>2</sub>)

89-8934		Wavelength= 1.54060					C				
SiO <sub>2</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Silicon Oxide	20.858	212	1	0	0	81.177	20	1	1	4	
	26.640	999*	0	1	1	81.486	25	3	1	0	
	36.544	66	1	1	0	83.833	14	1	3	1	
Quartz lpha	39.470	67	1	0	2	84.960	2	2	0	4	
Rad.: CuK $\alpha$ 1	$\lambda$ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			40.291	31	1	1	1	
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	1/cor.: 3.03	42.451	49	2	0	0	87.073	1	2	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++			45.795	26	2	0	1	87.446	2	3	0
Ref: Kihara, K., Eur. J. Mineral., 2, 63 (1990)			50.142	111	1	1	2				
			50.627	4	0	0	3				
			54.875	32	0	2	2				
			55.332	15	0	1	3				
Sys.: Hexagonal	S.G.: P3 <sub>2</sub> 21 (154)		57.231	2	2	1	0				
a: 4.9137(8)	b:	c: 5.4047(12)	A:	C: 1.0999		59.958	79	1	2	1	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 3	mp:		64.039	14	1	1	3	
Ref: Ibid.			65.784	3	3	0	0				
			67.744	47	1	2	2				
			68.147	59	2	0	3				
			68.311	59	0	3	1				
Dx: 2.649	Dm:		73.474	18	1	0	4				
			75.659	23	3	0	2				
Peak height intensity. R-factor: 0.017. PSC: hP9. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01.			77.667	12	2	2	0				
			79.885	23	2	1	3				
			80.040	13	2	2	1				

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.  
PCPDFWIN v. 2.4