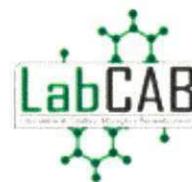




Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Eng. Química



**TESE DE DOUTORADO**

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES ARGILOSOS APLICADOS NA OBTENÇÃO  
DO BIODIESEL DE SOJA E ALGODÃO**

**Aluno:** Adriano Almeida Silva

**Orientador:**

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo (UFCG)

**Campina Grande – PB  
2013**

**Adriano Almeida Silva**

**UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES ARGILOSOS APLICADOS NA OBTENÇÃO  
DO BIODIESEL DE SOJA E ALGODÃO**



Trabalho de tese de doutorado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de  
Química da Universidade Federal de Campina Grande.

Orientador:  
**Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo**

**Campina Grande – PB  
2013**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG**

S586u Silva, Adriano Almeida.  
Utilização de catalisadores argilosos aplicados na obtenção do biodiesel de soja e algodão / Adriano Almeida Silva. -- Campina Grande, 2013.  
134 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo".  
Referências.

1. Biodiesel. 2. Argila Pilarizada. 3. Catalisador Heterogêneo.  
I. Araújo, Gilmar Trindade de. II. Título.

CDU 662.739(043)

## BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo  
UAEQ/CCT/UFCG  
(Orientador)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Adriana Almeida Cutrim  
CCT/UAEM/UFCG  
(Examinador externo)

---

Prof. Dr. José Jefferson da Silva Nascimento  
UAEMat/CCT/UFCG  
(Examinador externo)

---

Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito  
UAEQ/CCT/UFCG  
(Examinador interno)

---

Prof. Dr. Aldre Jorge de Morais Barros  
UAEQ/CCT/UFCG  
(Examinador externo)

---

Prof. Dr. Luis Gonzaga Vasconcelos  
UAEQ/CCT/UFCG  
(Examinador interno)

**Campina Grande – PB**  
**2013**

## DEDICATÓRIA

*Dedico essa Tese*

*À Deus, minha família, amigos, colegas e orientadores pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível e a todos que acreditaram no meu potencial.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus que me deu vida e por me amparar nos momentos difíceis. Por me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades. Agradeço também pela capacidade de realizar esta tese e pela proteção diária.

A minha esposa Jahamunna Abrantes Almeida e meu filho Arthur Henrique Abrantes Almeida pelo apoio, força, incentivo, amor e por acreditarem em mim.

Aos meus pais José Egídio da Silva e Maria Miriam Almeida Silva, aos quais amos muito. Agradeço por todos os ensinamentos e amor que dedicaram a mim durante toda a minha vida.

Aos meus irmãos, Alisson Almeida e em especial Adriana Almeida Coutrim pela grande ajuda, paciência, e compreensão durante minha jornada nesta tese.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gilmar pela orientação, paciência, disponibilidade, oportunidade concedida, pela valiosa contribuição na minha formação, desenvolvimento acadêmico e pelas longas horas de reunião para discussões e acompanhamento da tese.

A todos os companheiros de Laboratório da UFCG (LABCAB) e da UFPB (LACOM), pelos momentos de ajuda e descontração.

Aos professores Dr<sup>a</sup> Iêda Garcia e Dr. Antônio Gouveia, por gentilmente cederem seu espaço de trabalho, bem como equipamentos e materiais, para que eu pudesse realizar a pesquisa de campo.

Agradeço pela empresa BENTONISA por ter cedido às argilas para os meus experimentos.

## RESUMO

Estudos relatam o desempenho de catalisadores heterogêneos que oferecem vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel, tais como, zeólitas, óxidos de metais, enzimas, argilas, visando obter a máxima capacidade catalítica. Diante do exposto, verifica-se a necessidade que se desenvolvam estudos específicos sobre as argilas bentoníticas visando potencializar seu uso como catalisador na produção do biodiesel. Nesta pesquisa, serão estudadas como catalisadores as argilas bentoníticas na forma "in natura" e tratadas quimicamente, acidificação, pilarização e impregnação com  $\text{MoO}_3$ . Após a preparação dos catalisadores, foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: DRX, EDX, MEV, EDS e BET. Para a síntese do biodiesel será utilizada a rota heterogênea (seis catalisadores argilosos), álcool etílico e os óleos de soja e algodão. O processo de transesterificação foi testado em dois sistemas de produção de biodiesel, em escala de laboratório, denominados: S1 (Reator batelada com pressão autógena) e S2 (Reator batelada com alta Pressão). O biodiesel obtido foi caracterizado utilizando as técnicas de determinação da viscosidade cinemática e teor de éster por cromatografia gasosa. Os resultados de caracterização das argilas evidenciaram que modificações químicas e térmicas alteram a estrutura, onde a argila na forma pilarizada apresentou o melhor resultado de redução de viscosidade mesmo variando o tempo de reação. Já as argilas impregnadas percebe-se que o material na forma "in natura" impregnada apresentou o melhor resultado de redução de viscosidade ( $7,03 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) e teor de éster (82,48%), ou seja, esse resultado encontra-se bem próximo pelo estabelecido pela ANP que é de  $6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ ; Como resultado final, o melhor sistema testado foi o S2, pois com agitação e pressão controlada obteve resultados mais significativos com o óleo de soja. Em relação à amostra da argila, o melhor resultado foi a BCN- $\text{MoO}_3$ , pois passou apenas em um processo de calcinação, e segundo a literatura as amostras que passam por dois ou mais processos de calcinação, sofre alterações na estrutura dos pilares, resultando numa menor capacidade catalítica.

**Palavras-chave:** Argila Pilarizada, Catalisador Heterogêneo, Biodiesel.

## ABSTRACT

Studies report the performance of heterogeneous catalysts that offer technical and environmental advantages compared to homogeneous catalysis, which simplifies the purification of mono-alkyl, allows recycling of the solid catalyst throughout his lifetime and minimizes the generation of waste. Furthermore, considerably facilitates the recovery and purification of glycerin. Various solids have been proposed as potential catalysts for the synthesis of biodiesel, such as zeolites, metal oxides, enzymes, clays, to obtain the maximum catalytic capacity. Given the foregoing, there is a need to develop specific studies aimed bentonite clays enhance its use as catalyst in the production of biodiesel. This research will be studied as the catalysts bentonitics as "fresh" and chemically treated, acidification, pillaring and impregnation with  $\text{MoO}_3$ . After preparation of the catalysts were characterized using the following techniques: XRD, EDX, SEM, EDS and BET. For the synthesis of biodiesel will be used to route heterogeneous (six clay catalysts), ethyl alcohol and oils from soybeans and cotton. The transesterification process was tested on two systems of biodiesel production on a laboratory scale, namely: S1 (Batch Reactor with autogenous pressure) and S2 (batch reactor with high pressure). Biodiesel obtained was characterized using the techniques of determination of kinematic viscosity and ester content by gas chromatography. The results of characterization of clays showed that thermal and chemical modifications alter the structure, where as pillared clay showed the best result for viscosity reduction even varying the reaction time. Already clays impregnated realize that the material in the manner "in natura" impregnated showed the best result of reduced viscosity ( $7,03 \text{ mm}^2/\text{s}$ ) and ester content (82,48%), ie, this result is It is well established near the ANP which is  $6.0 \text{ mm}^2 / \text{s}$ , As a final result, the better is the tested system S2 because agitation and pressure controlled with the most significant results obtained with soybean oil. Regarding the sample of the clay, the best result was BCN- $\text{MoO}_3$ , because now only one calcination process, and according to literature samples which go through two or more calcination process, undergoes changes in structure of the pillars, resulting in smaller catalytic capacity.

**Keywords:** Pillared Clay, Heterogeneous Catalysts, Biodiesel.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b>	Cadeia produtiva do biodiesel.....	<b>20</b>
<b>Figura 2.2:</b>	Regiões que produzem soja no Brasil.....	<b>22</b>
<b>Figura 2.3:</b>	Gossypium hisutum.....	<b>30</b>
<b>Figura 2.4:</b>	Craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras.....	<b>41</b>
<b>Figura 2.5:</b>	Fotografia mostrando o aspecto de uma emulsão simples do tipo O/A (A) em comparação com uma microemulsão simples O/A (B).....	<b>42</b>
<b>Figura 2.6:</b>	Tipos de microemulsão: (a) microemulsão óleo em água – O/A e (b) microemulsão água em óleo – A/O.....	<b>43</b>
<b>Figura 2.7:</b>	Esquema do processo de produção de biodiesel.....	<b>44</b>
<b>Figura 2.8:</b>	Reações envolvidas na transesterificação de biodiesel.....	<b>45</b>
<b>Figura 2.9:</b>	Esterificação de óleos.....	<b>46</b>
<b>Figura 2.10:</b>	Hidratação das esmectíticas.....	<b>51</b>
<b>Figura 2.11:</b>	Esquema de uma argila 2:1 expansível pilarizada.....	<b>58</b>
<b>Figura 3.1:</b>	Fluxograma do processo de acidificação.....	<b>75</b>
<b>Figura 3.2:</b>	Fluxograma do processo de pilarização da argila.....	<b>76</b>
<b>Figura 3.3:</b>	Fluxograma do processo de impregnação na argila.....	<b>77</b>
<b>Figura 3.4:</b>	Esquema ilustrativo do S1 (a) Detalhe do reator; (b) Detalhe do processo.....	<b>78</b>
<b>Figura 3.5:</b>	Esquema ilustrativo do S2.....	<b>79</b>
<b>Figura 3.6:</b>	Viscosímetro Cinemático CT 2000 – Cannon.....	<b>80</b>
<b>Figura 3.7:</b>	Cromatógrafo Gasoso (VARIAN 450 GC).....	<b>81</b>
<b>Figura 4.1:</b>	Curvas de difração de raios X das argilas nas formas (a) “in natura” (BCN), (b) ácida (BCA) e (c) pilarizada (BCP).....	<b>85</b>
<b>Figura 4.2:</b>	Morfologia da argila BCN (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.....	<b>90</b>
<b>Figura 4.3:</b>	Morfologia da argila BCA (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.....	<b>90</b>
<b>Figura 4.4:</b>	Morfologia da argila BCP (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.....	<b>92</b>
<b>Figura 4.5:</b>	Espectroscopia de energia dispersiva da argila (a) BCN, (b)	

	BCA e (c) BCP.....	93
<b>Figura 4.6:</b>	Curvas de difração de raios X das argilas nas formas “in natura” (BCN-MoO <sub>3</sub> ), ácida (BCA-MoO <sub>3</sub> ) e pilarizada (BCP-MoO <sub>3</sub> ).....	96
<b>Figura 4.7:</b>	Morfologia da argila Natural Impregnada (BCN-MoO <sub>3</sub> ) (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.....	99
<b>Figura 4.8:</b>	Morfologia da argila Ácida Impregnada (BCA-MoO <sub>3</sub> ) (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.....	100
<b>Figura 4.9:</b>	Morfologia da argila Pilarizada Impregnada (BCP-MoO <sub>3</sub> ) (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.....	100
<b>Figura 4.10:</b>	Espectroscopia de energia dispersiva das argilas (a) BCN-MoO <sub>3</sub> , (b) BCA-MoO <sub>3</sub> e (c) BCP-MoO <sub>3</sub> .....	102

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b>	Principais culturas para produzir biodiesel.....	<b>25</b>
<b>Tabela 2.2:</b>	Propriedades físicas do óleo de soja.....	<b>26</b>
<b>Tabela 2.3:</b>	Composição do óleo de soja.....	<b>26</b>
<b>Tabela 2.4:</b>	Produção nacional e regional de soja grão do Brasil.....	<b>29</b>
<b>Tabela 2.5:</b>	Área colhida, produção e rendimento médio de algodão herbáceo em caroço, segundo a região Nordeste do Brasil, 2002.....	<b>30</b>
<b>Tabela 2.6:</b>	Padrões de qualidade do biodiesel.....	<b>37</b>
<b>Tabela 3.1:</b>	Argilas fornecidas pela BENTONISA e preparadas em laboratório.....	<b>71</b>
<b>Tabela 4.1:</b>	Resultados das Caracterizações Físico-químicas das argilas bentoníticas BCN, BCA e BCP.....	<b>83</b>
<b>Tabela 4.2:</b>	Composição química referente as argilas BCN, BCA e BCP.....	<b>87</b>
<b>Tabela 4.3:</b>	Área superficial, volume total de poro e diâmetro de poro das argilas “in natura” (BCN), ácida (BCA) e pilarizada (BCP).....	<b>95</b>
<b>Tabela 4.4:</b>	Composição química referente as argilas BCN-MoO <sub>3</sub> , BCA-MoO <sub>3</sub> e BCP- MoO <sub>3</sub> impregnadas com MoO <sub>3</sub> .....	<b>98</b>
<b>Tabela 4.5:</b>	Área superficial, volume total de poro e diâmetro de poro das argilas “in natura” (BCN-MoO <sub>3</sub> ), ácida (BCA-MoO <sub>3</sub> ) e pilarizada (BCP-MoO <sub>3</sub> ).....	<b>104</b>
<b>Tabela 4.6:</b>	Dados da redução de viscosidade dos produtos da transesterificação utilizando os catalisadores argilosos no S1...	<b>108</b>
<b>Tabela 4.7:</b>	Porcentagem de Ésteres do Biodiesel – Teste catalítico com os catalisadores argilosos.....	<b>109</b>
<b>Tabela 4.8:</b>	Dados da redução de viscosidade dos produtos da transesterificação utilizando os catalisadores argilosos no S2.....	<b>111</b>
<b>Tabela 4.9:</b>	Porcentagem de Ésteres do Biodiesel – Teste catalítico com os catalisadores argilosos.....	<b>113</b>

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>14</b>
1.0 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Objetivos.....	17
1.1.1 Objetivos Gerais.....	17
1.1.2 Objetivos Específicos.....	17
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>18</b>
2.0 REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1 O Cenário do Biodiesel.....	20
2.1.1 No Mundo.....	20
2.1.2 No Brasil.....	22
2.2 Biodiesel.....	23
2.2.1 Definição do Biodiesel.....	23
2.2.2 Histórico do Biodiesel.....	23
2.2.3 Algumas oleaginosas utilizadas na produção do Biodiesel.....	24
2.2.4 Importância do Biodiesel.....	31
2.2.5 Vantagens do Biodiesel.....	32
2.2.6 Desvantagens do Biodiesel.....	33
2.2.7 Parâmetros importantes na produção do Biodiesel.....	33
2.2.8 Especificações do Biodiesel.....	36
2.2.9 Métodos de produção do Biodiesel.....	40
2.3 Catalisadores.....	49
2.3.1 Histórico.....	49
2.4 Argilas.....	50
2.4.1 Bentonitas.....	52
2.4.1.1 Definição.....	52
2.4.1.2 Tipos.....	54
2.4.1.3 A Bentonita no Brasil.....	55
2.4.1.3.1 Os tipos de argilas encontradas na Paraíba.....	55
2.4.1.4 Principais tratamentos químicos realizados nas Bentonitas.....	56
2.4.1.5 Principais usos das argilas Bentoníticas.....	62
2.4.1.6 Argilas Bentoníticas como suporte catalítico.....	64
2.4.1.6.1 Argilas como suporte catalítico do óxido de Molibdênio.....	67

2.4.1.7	Alguns estudos realizados no país utilizando Bentonítas como catalisadores industriais.....	68
<b>CAPITULO 3.....</b>		<b>70</b>
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	71
3.1	Materiais.....	71
3.1.1	Materiais argilosos.....	71
3.1.2	Reagentes.....	72
3.1.2.1	Pilarização da argila.....	72
3.1.2.2	Impregnação do metal na argila.....	72
3.1.2.3	Síntese do Biodiesel.....	72
3.2	Métodos.....	72
<b>CAPÍTULO 4.....</b>		<b>82</b>
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
4.1	Etapa 1 - Caracterização das argilas.....	83
4.1.1	Caracterizações físico-químicas.....	83
4.1.2	Difração de Raio X (DRX).....	85
4.1.3	Energia Dispersiva de Raio X (EDX).....	87
4.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	89
4.1.5	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	92
4.1.6	Área Superficial (Método BET).....	94
4.2	Etapa 2 - Caracterização das argilas impregnadas.....	95
4.2.1	Difração de Raio X (DRX).....	95
4.2.2	Energia Dispersiva de Raio X (EDS).....	98
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	99
4.2.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	102
4.2.5	Área Superficial (Método BET).....	104
4.3	Etapa 3 - Caracterização do óleo e dos biodieseis produzidos.....	105
4.3.1	Sistema S1 - Reator batelada com pressão autógena.....	105
4.3.1.1	Viscosidade Cinemática.....	105
4.3.1.2	Cromatografia Gasosa.....	109
4.3.2	Sistema S2 - Reator batelada com alta pressão.....	110
4.3.2.1	Viscosidade Cinemática.....	110
4.3.2.2	Cromatografia Gasosa.....	112

<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>116</b>
<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>119</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>121</b>

---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

---

## 1.0 INTRODUÇÃO

Os problemas causados pelas mudanças climáticas têm despertado o interesse de autoridades e cientistas de diversos países, que vem por sua vez propondo a introdução de biocombustíveis na sua matriz energética, em substituição aos combustíveis fósseis (BEJAN & SILVA, 2010). Dentre esses biocombustíveis o biodiesel é um potencial substituto para o diesel utilizado em transportes. O biodiesel é produzido a partir de óleo vegetal (novo), de fritura e descartado, e a partir de gorduras e óleos animais. Dentre suas vantagens estão a capacidade de reduzir emissões em hidrocarbonetos, monóxido de carbono e gás carbônico, seu caráter não-tóxico, e sua biodegradabilidade, que o classifica como recurso renovável (PETERSON *et. al.*, 2002).

A transesterificação, a principal rota tecnológica para a produção de biodiesel, requer um catalisador para que a reação ocorra com velocidade viável economicamente (HOYDONCKX *et. al.*, 2004). A natureza do catalisador determina a composição e limita qual material de partida deve ser empregado, podendo-se utilizar catálise ácida ou básica, em fase homogênea ou heterogênea (MEHER *et. al.*, 2006).

Correntemente, o biodiesel é preparado via catálise homogênea básica, empregando, alcóxidos de metais alcalinos, resinas trocadoras aniônicas e mais comumente NaOH e KOH, que têm grande aplicação industrial (MA & HANNA 1999; PAOLO, 2004). Estes catalisadores dissolvem no reagente polar, aumentando o custo operacional para removê-los, e exigem que o meio reacional seja anidro com conteúdo de água total inferior a 0,3%, para evitar a hidrólise do alquil éster para ácidos graxos leves e, subsequente formação de sabão (LOTERO *et. al.*, 2005). Atualmente, poucos estudos têm explorado a catálise ácida heterogênea, de modo que não há conclusões decisivas acerca de seu potencial.

Entre os diferentes tipos de sólidos inorgânicos que têm sido usados para produzir ésteres via catálise heterogênea, têm-se as zeólitas e as argilas (LOPEZ *et. al.*, 2005a, SILVA, 2007). Dos catalisadores heterogêneos citados atualmente na literatura, o uso de argilas merece destaque, pois podem ser consideradas bastante promissoras, devido a sua alta versatilidade, propriedades facilmente manipuláveis, seletividade, baixo custo da matéria-prima, não é agressivo ao meio ambiente e facilidade de recuperação e reutilização.

As argilas bentoníticas tem sido alvo de diversos pesquisadores que estão estudando a sua utilização como catalisadores (ou suportes) ideais para a obtenção de biodiesel. No entanto, faz-se necessário avaliar experimentalmente a atividade, e a viabilidade dessas argilas na obtenção de biodiesel (SILVA, 2011). Dentre, os diversos materiais já utilizados comumente como catalisadores (convencionais: zeólitas, materiais mesoporosos, óxidos, etc) estão as argilas que, têm à propriedade de manter sua estrutura quando submetida a altas temperaturas (500 a 800°C), além de apresentar propriedades texturais e físico-químicas bastante similares aos catalisadores convencionais, logo pesquisas tem se intensificado visando analisar a possibilidade de se utilizar as argilas como material alternativo em substituição aos convencionais. As argilas também têm sido utilizadas como suportes catalíticos, nos quais o catalisador é impregnado sobre o suporte, tendo à sua atividade influenciada por ele (MEILLE, 2006). Entre os suportes catalíticos já testados para a síntese do biodiesel, podem ser citados; a alumina, o óxido de zinco, sílica, carbono ativado, compostos de zircônio (forma de óxido, hidratada ou o seu fosfato) e argilominerais, como a bentonita (XIE *et. al.*, 2006a; XIE *et. al.*, 2006b; JITPUTTI *et. al.*, 2006).

Assim, esse trabalho visa obter biodiesel a partir de uma reação de transesterificação de óleos vegetais, empregando como catalisador a argila bentonítica na sua forma natural e tratada quimicamente, onde esse catalisador é um material regional, típico da Paraíba, e com um custo baixo em relação a outros catalisadores heterogêneo produzidos. Esta tese faz parte de uma série de estudos que a UFPB e UFCG em conjunto com algumas empresas beneficiadoras de argilas da Paraíba vem pesquisando nos últimos 4 anos que é o uso de argilas como catalisadores na produção do biodiesel. Esses estudos iniciaram a partir da tese de doutorado de Silva (2008a) intitulada: "Novos catalisadores a base de argilas para a produção de biodiesel", a mesma visava criar novos catalisadores a base de argilas para a indústria do Biodiesel, bem como, alavancar a pesquisa na obtenção e caracterização de argilas brasileiras na forma "in natura", visando possibilitar ao mercado uma nova opção de produto que tenha menor custo. Após este estudo percebeu-se que o potencial catalítico dessas argilas poderia ser melhorado através da realização de tratamentos químicos os quais proporcionaria uma mudança na sua estrutura e nas propriedades físico-químicas, tornando- as promissoras quando aplicadas na catálise.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de catalisadores argilosos na forma natural e tratada quimicamente, utilizando a reação de transesterificação para produzir o biodiesel a partir de óleos vegetais.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos têm-se:

- ✓ Estudar o comportamento da argila bentonítica que foi testada como catalisador na produção do biodiesel;
- ✓ Realizar tratamentos químicos nas argilas, tais como: acidificação, pilarização, impreganação  $\text{MoO}_3$ ;
- ✓ Caracterizar físico-quimicamente as argilas na sua forma "in natura" e tratada;
- ✓ Testar dois tipos de óleos vegetais (soja e algodão) a serem transesterificados utilizando argilas como catalisadores;
- ✓ Sintetizar o biodiesel utilizando dois sistemas denominados: S1 - Estufa convencional e S2 - Reator Químico com alta Pressão a fim de avaliar a eficiência dos catalisadores argilosos em cada equipamento;
- ✓ Avaliar a conversão e as propriedades físico-químicas dos biodieseis produzidos.

---

**CAPÍTULO 2**  
**REVISÃO DA LITERATURA**

---

## 2.0 REVISÃO DA LITERATURA

Sabe-se que a produção mundial de biodiesel tem crescido substancialmente nos últimos anos no Brasil. Os valores subiram de 11 mil m<sup>3</sup> em 1991 para 3,762 milhões de m<sup>3</sup> em 2005 e 10 milhões de m<sup>3</sup> em 2006. A produção brasileira em 2005 ainda não tinha alcançado a repercussão mundial, produzindo 70 milhões de L (0,29 % da produção mundial) contra 1921 milhões de L da Alemanha, 557 milhões de L da França e 284 milhões de L dos EUA. O Brasil encurtou a distância para os principais produtores, espera-se que em 2013, a produção de biodiesel nacional atinja 2,4 bilhões de L, ajudando assim a diminuir a dependência do diesel de petróleo. Mais importante ainda são as consequentes vantagens do ponto de vista ecológico, com menores emissões de SO<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, e assim uma diminuição do efeito estufa (CRUZ *et. al.*, 2009).

A utilização do biodiesel na matriz energética brasileira traz vantagens em relação à redução de importações, às emissões ambientais, melhora à inclusão social e ao estimular o agronegócio. Com relação à inclusão social, o número de agricultores familiares atendidos subiu de 40 mil em 2006 para 205 mil no final de 2010, com um aumento de renda bruta familiar anual entre R\$ 1.000,00 e R\$ 16.000,00. Além de tudo, o estímulo ao agronegócio vinculado à produção de biodiesel gerou efeitos multiplicadores sobre a renda, emprego e base de arrecadação tributária, além de alavancar o processo de desenvolvimento regional (CRUZ *et. al.*, 2009).

Atualmente a produção nacional de biodiesel se baseia, principalmente no óleo de soja, o que representa 80% do total. A segunda matéria-prima em quantidade é o sebo bovino, da ordem de 10%, ficando o restante 10% com os demais óleos vegetais (tais como mamona, amendoim, girassol, algodão, babaçu, etc). (CRUZ *et. al.*, 2009).

No Brasil, devido a grande extensão territorial, existe uma grande diversidade de oleaginosas capazes de fornecer matéria-prima de boa qualidade para a produção de biodiesel, tais como: a palma e o babaçu no norte; a soja, o girassol e o amendoim nas regiões sul, sudeste e centro-oeste; e o algodão e o pinhão manso, que são uma boa opção para o semi-árido nordestino (CRUZ *et. al.*, 2009).

## 2.1 O Cenário do Biodiesel

### 2.1.1 No Mundo

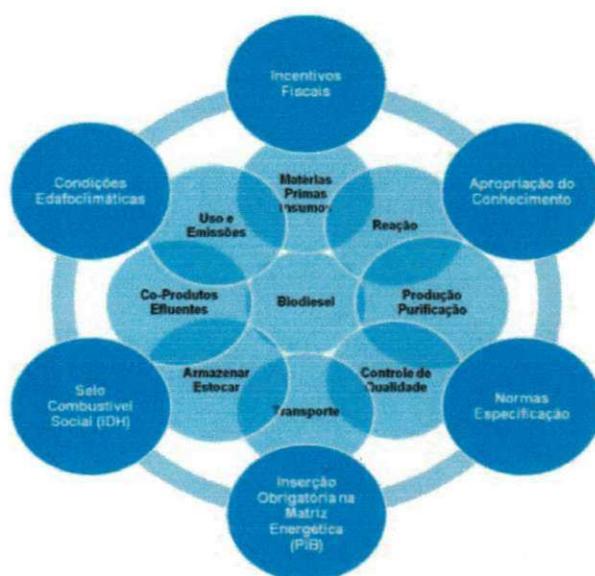
A cadeia produtiva do biodiesel pode ser vista de modo integrado compreendendo matérias-primas e insumos, reação (transformação), processo de produção e purificação, controle de qualidade, transporte, armazenamento e estocagem, coprodutos (efluentes e subprodutos), uso e emissões (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

A busca pela inserção do biodiesel na matriz energética tem sido um dos focos de vários países e blocos comerciais. Esta intensificação do uso do biodiesel se alicerça num tripé:

- Ambiente: melhoria das condições climáticas por redução das emissões e utilização de CO<sub>2</sub> pela matéria-prima;
- Social: desenvolvimento rural associado à produção de matéria-prima;
- Energia: independência de fornecedores, consumidores produzindo sua própria energia (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

A Química permeia toda a cadeia do biodiesel (Figura 2.1), sendo indispensável para sua viabilização econômica, ambiental e tecnológica, tanto nas áreas rurais como industriais (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

**Figura 2.1:** Cadeia produtiva do biodiesel.



Fonte: QUINTELLA *et. al.*, 2009.

Para que o biodiesel seja classificado como fonte renovável de energia é essencial considerar não só o balanço de energia da sua produção, mas também as proporções de energia alocadas aos seus coprodutos e ao seu reaproveitamento. Além de renovável, o biodiesel tem ainda a vantagem de redução das emissões reguladas. Adicionalmente, permite melhorar o fechamento do ciclo do carbono (*carbon neutral*) e, quando de origem vegetal, intensifica o sequestro de CO<sub>2</sub> da atmosfera, impactando favoravelmente nas mudanças climáticas do planeta, ao retirar CO<sub>2</sub> no crescimento das plantas geradoras de óleo, deste modo compensando a adição de CO<sub>2</sub> à atmosfera durante a sua queima. O biodiesel é ainda biodegradável e, adicionado ao diesel, tem efeito sinérgico de biodegradação por cometabolismo (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

A maior desvantagem tecnológica do biodiesel é a relação inversa entre à estabilidade oxidativa (favorecida pela maior concentração de ácidos graxos saturados) e as propriedades a baixa temperatura, como ponto de névoa e ponto de entupimento favorecidos pela maior concentração de ácidos graxos insaturados (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

Economicamente, para que o biodiesel tenha um papel ativo no mercado de energia, sendo mais do que um aditivo, precisa ser produzido a um custo bem mais baixo e atender às especificações brasileiras e internacionais (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

Adicionalmente, para que a cadeia do biodiesel gere produto interno bruto (PIB) e melhore o índice de desenvolvimento humano (IDH), é necessário que esteja alicerçada numa política de Estado envolvendo aspectos econômico-financeiros, incentivos fiscais e vantagens econômicas, além de aspectos legais como normas e especificações, obrigatoriedade de inserção na matriz energética e apropriação do conhecimento através de propriedade industrial por patentes (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

### **2.1.2 No Brasil**

A dimensão do mercado no Brasil e no planeta assegura grande oportunidade para o setor agrícola, potencializando que milhares de famílias brasileiras sejam beneficiadas (principalmente as do semiárido brasileiro), com o aumento de renda

proveniente do cultivo e comercialização dos óleos obtidos das plantas oleaginosas e utilizados na produção do biodiesel (POUSA *et. al.*, 2007).

Dentre os países que adotaram o biodiesel como componente obrigatório de sua matriz energética, o Brasil vem, de forma pró-ativa e coerente, realizando o que planejou, sendo um exemplo do alto potencial da realização efetiva da política de Estado (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

### **(1) Patentes**

No Brasil, a primeira patente de brasileiros, identificada por esta busca, foi requerida em 11/09/2003 e trata de biocatalisadores enzimáticos encapsulados. O primeiro artigo publicado por brasileiros, identificado por esta busca, data de 2000 e relata a produção de biodiesel a partir de óleo de fritura (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

Das 27 empresas que depositaram no Brasil, têm mais patentes a Petrobras, a Stepan Co., a Fast Ind. Com. e a Degusa. A maioria é dos EUA, tendo também empresas da Alemanha, Índia, Itália e Japão. O percentual expressivo das empresas estrangeiras que depositam no Brasil confirma que o Brasil se tornou um território interessante para restringir comercialização e fabricação de biodiesel, o que era de se esperar pela coerência e continuidade da política de Estado para o biodiesel (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

Das ICTs que depositam no Brasil, 79% são brasileiras (UNICAMP, UFRJ, UFPR, UFBA e IME), sendo as estrangeiras as universidades de Carnegie Mellon (EUA), Mississippi (EUA) e Tsinghua (China) (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

Os artigos foram publicados em 432 revistas, principalmente *Energy & Fuels*, *Fuel*, *Journal of the American Oil Chemists Society* e *Bioresource Technology* (Figura 5A). A *Química Nova* e o *Journal of the Brazilian Chemical Society* publicaram 19 e 5 artigos, respectivamente, compreendendo 17% dos artigos de autores brasileiros. Os autores com mais artigos são A. Demirbas (Turquia) em visão geral, gestão e estratégia; Marc. A. Dube (Canadá) em reação, separação e uso; Wei Du (China) em microbiologia e biocatálise; Dehua Liu (China) em produção; Breda Kegl (Eslovênia) em combustão e, Paulo A. Z. Suarez (Brasil) em catálise (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

## **(2) Condições edafoclimáticas**

O clima brasileiro é adequado à plantação de oleaginosas para produção de biocombustíveis, sendo o solo adequado na maior parte do Brasil. No entanto, existe um gargalo sério que é a dependência de importações de fertilizantes, que em 2008 foi entre 70 e 90% do nitrogênio, fósforo e potássio. Torna-se assim uma oportunidade à P&D&I de novas formulações e recursos de fertilizantes (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

## **2.2 Biodiesel**

### **2.2.1 Definição do Biodiesel**

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto, sucedâneo (substituto) ao óleo diesel mineral e constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtido da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol na presença de um catalisador (DANTAS, 2006).

Foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente, sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter polinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta. Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre essas alternativas a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção (DANTAS *et. al.*, 2006).

### **2.2.2 Histórico do Biodiesel**

Em 1853, muitos anos antes do primeiro motor a diesel se tornar funcional, os cientistas E. Duffy e Patrick já conduziam estudos de transesterificação de óleos vegetais. No entanto, na Exposição Mundial ocorrida em Paris, em 1900, Rudolf Diesel, o próprio criador do motor, demonstrou seu invento utilizando óleo de

amendoim “in natura”. Ele acreditava que a utilização de combustível proveniente da biomassa era o real futuro para o seu motor e já previa a importância dos óleos vegetais dentre os combustíveis, apesar da insignificância que a eles era atribuída naquela época, conforme registrado em seu discurso realizado em 1912 (ENCARNAÇÃO, 2008).

Durante a década de 20, os fabricantes de motor a diesel alteraram seus motores para utilizar combustíveis fósseis mais baratos e menos viscosos que biomassas alternativas. Na mesma época, o Instituto Nacional de Tecnologia (INT), no Brasil, testava combustíveis alternativos renováveis com o intuito de minimizar as características indesejáveis dos óleos vegetais (ENCARNAÇÃO, 2008).

Essa previsão, em parte, se verifica hoje, através da importância dos biocombustíveis frente aos combustíveis fósseis, seja por questões de escassez ou por questões ambientais. No entanto o óleo vegetal utilizado “in natura” em motores deixa depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, requerendo uma manutenção intensiva e comprometendo a durabilidade do motor (OLIVEIRA, 2001).

### **2.2.3 Algumas oleaginosas utilizadas na produção do Biodiesel**

Segundo Silva 2008a, muitos tipos de óleos naturais podem ser usados:

- Óleos vegetais virgens, principalmente, de soja, mas também girassol, canola, mamona, algodão, pinhão-manso e muitas outras culturas;
- Óleo residual, tanto proveniente da indústria alimentícia como de cozinha doméstica;
- Gorduras animais e óleo de peixe;
- E outras fontes alternativas ainda em desenvolvimento, como por as algas.

O rendimento e o balanço energético da produção de biodiesel dependem fortemente da produtividade e rendimento de óleo de cada cultura. Países tropicais apresentam maior produtividade por hectare em geral, o rendimento de óleo varia com o tipo de cultura. A Tabela 2.1 apresenta alguns valores para as principais culturas para produzir biodiesel.

**Tabela 1.1:** Principais culturas para produzir biodiesel

<b>Cultura</b>	<b>mL/100 kg de grãos</b>
Mamona	46,00
Coco	57,00
Algodão	15,00
Amendoim	41,50
Mostarda	35,00
Canola	42,00
Milho	6,50
Óleo de palma	36,00
Fruto de palma	20,00
Colza (Rapeseed)	37,00
Gergelim	50,00
Soja	18,50
Pinhão-manso	15,00
Girassol	48,00

Fonte: <http://www.esru.strath.ac.uk> - 2012.

Nesta tese foi estudado o óleo de soja e de algodão, o qual suas principais informações estão detalhadas a seguir:

#### **a) O Óleo de Soja**

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processamento do farelo de soja, e tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos, possuindo excelentes propriedades, e indicado para um vasto número de aplicações (OLIVEIRA, 2001).

Andersen (1962) *apud* Oliveira (2001) cita algumas vantagens quanto ao processamento do óleo de soja:

- Apresenta baixa perda quando refinado;
- Apresenta pigmentos termossensíveis que se degradam durante a desodorização;

- Seus cristais podem ser facilmente filtrados quando parcialmente hidrogenado ou fracionado;

- Possui alto índice de iodo que permite a sua hidrogenação, posteriormente aplicado a uma ampla variedade de produtos.

Sonntag (1979) e O'Brien (1998) *apud* Oliveira (2001) apresentam algumas das propriedades físicas do óleo de soja e sua composição (Tabelas 2.2 e 2.3).

**Tabela 2.2:** Propriedades físico-químicas do óleo de soja.

<b>Densidade específica a 25 °C</b>	0,917-0,921
<b>Índice de refração a 25 °C</b>	1,470-1,476
<b>Número de saponificação</b>	189-195
<b>Material insaponificável (%)</b>	1,5 (máx.)

Fonte: SONNTAG, 1979 *apud* Oliveira, 2001.

**Tabela 2.3:** Composição do óleo de soja.

<b>Ácidos graxos</b>	<b>Estrutura</b>	<b>%</b>
Mirístico	C14:0	0,1
Palmitico	C16:0	10,6
Palmitoléico	C16:1	0,1
Margárico	C17:1	0,1
Estearico	C18:0	4,0
Oléico	C18:1	23,3
Linoléico	C18:2	53,7
Linolênico	C18:3	7,6
Araquidônico	C20:0	0,3
Behênico	C22:0	0,3

Fonte: O'BRIEN, 1998 *apud* OLIVEIRA, 2001.

O óleo de soja bruto contém 95% de triacilglicerídeos, os 5% restantes consistem em impurezas tais como: fosfatídeos, esteróis, tocoferóis,

hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, cetonas, pigmentos e uma proporção muito baixa de metais, como ferro, cobre, níquel e arsênio. Portanto, a finalidade do refino é uma melhora da aparência, odor e sabor através da remoção dos seguintes componentes do óleo bruto (OLIVEIRA, 2001):

- ✓ Substâncias coloidais (gomas), proteínas, fosfatídeos e produtos de sua composição;
- ✓ Ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- ✓ Corantes: clorofila, carotenóides;
- ✓ Substâncias voláteis: hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- ✓ Compostos inorgânicos: os sais de cálcio e de outros metais, silicatos, fosfatos e outros;
- ✓ Umidade.

As etapas principais do processo de refino são:

- degomagem (hidratação);
- neutralização (desacidificação);
- clarificação (despigmentação);
- desodorização.

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja (75 milhões de toneladas na safra 2010/2011), com seu grande impulso tendo se iniciado nos anos 70, ao ser largamente utilizado como rotação com a cultura do trigo, que na época, era cultivo em franca expansão (CONAB, 2011).

O setor da soja no Brasil, até os dias atuais é um dos mais estruturados e desenvolvidos da agricultura, apresentando alta eficiência dentro e fora da porteira, de forma que o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) encontrou bases sólidas para desenvolver-se. Pode-se que o biodiesel também é um importante apoio para o complexo soja, que se encontrava, no início do programa de biodiesel, com cerca de 40% de ociosidade em sua capacidade nominal de esmagamento (CONAB, 2011).

A cadeia produtiva do biodiesel é complexa, pois envolve duas questões de grande importância nacional, a energia e o alimento. Assim, torna-se importante o

conhecimento da conjuntura das matrizes do biocombustível, para um efetivo planejamento de médio e longo prazo que indique os objetivos a serem alcançados como: quantidade de biodiesel proveniente de óleo de soja, palma de óleo, canola e outros até 2020 é desejável; ou quais serão os investimentos necessários para a adoção de outras matrizes e diagnóstico da interferência deste processo no mercado (CONAB, 2011).

Em 2011 a produção de soja no Brasil foi liderada pelos estados de Mato Grosso (28,32), Paraná (20,26), Rio Grande do Sul (12,15) e Goiás (11,13). Estes produziram 82,0% da soja nacional. Mas, como se observa no mapa (Figura 2.2), a produção de soja está evoluindo também para novas áreas no Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia, que respondem por 13,0% da produção brasileira (MAPA, 2011).

**Figura 2.2:** Regiões que produzem soja no Brasil.



Fonte: MAPA, 2011.

As estimativas projetam para soja em grão indicam uma produção brasileira de 86,5 milhões de toneladas em 2020/2021. Essa projeção é maior em cerca de 11 milhões de toneladas em relação ao que o Brasil produziu na safra de 2010/2011 de acordo com a Tabela 2.4 (EMBRAPA, 2012). A taxa de crescimento anual prevista para a produção é de 13,29% no período da projeção, 2010/11 a 2020/2021. Essa taxa está próxima da taxa mundial para os próximos dez anos, estimada pelo *Food and Agricultural Policy Research Institute* – FAPRI (2009) em 2,30% ao ano (MAPA, 2011).

**Tabela 2.4.** Produção nacional e regional de soja grão do Brasil.

Soja Grão	Ano Safra 2010/2011	%
Produção Nacional	70.099,70 ton	100,00
TO	3.081,00 ton	4,40
MA	1.644,80 ton	2,35
PI	1.167,30 ton	1,67
BA	3.081,00 ton	4,40
MT	19.849,60 ton	28,32
MS	5.687,00 ton	8,11
GO	7.801,50 ton	11,13
MG	3.067,70 ton	4,38
PR	14.201,00 ton	20,26
RS	8.517,00 ton	12,15
Outros	2.001,80 ton	2,86

Fonte: CONAB Fev/2011 *apud* MAPA, 2011.

### (b) O Óleo de Algodão

O algodoeiro herbáceo *Gossypium hisutum* (Figura 2.2) é uma planta de grande complexidade morfológica, possuindo particularidades importantes utilizadas, inclusive, na identificação da espécie dentro do gênero *Gossypium* e da família Malvacea, da qual ele faz parte (BELTRÃO, 1999). A sua semente contém de 14 a 25% em média de óleo (BELTRÃO, 1999), o qual 1 – 2% é de ácido graxo mirístico, 18 – 25% de palmítico, 1 – 25% de esteárico, 1 – 2% de palmitoléico, 17 – 38% de oléico e 45 – 55% de linoléico (SOLOMONS, 2002).

**Figura 2.3:** *Gossypium hisutum*.

Fonte: <http://www.aspta.org.br> – 2008.

A cultura do algodão destaca-se como uma das mais importantes para a região Nordeste (Tabela 2.5), em especial para os pequenos e médios produtores, tendo assim importância social e econômica muito elevada para o agronegócio nordestino, sendo que esta região é na atualidade um dos maiores polos de consumo industrial de algodão da América Latina, junto com o Estado de São Paulo e o México (EMBRAPA, 2003).

**Tabela 2.5:** Área colhida, produção e rendimento médio de algodão herbáceo em caroço, segundo a região Nordeste do Brasil, 2002.

Região/Estado	Área colhida (ha)	Produção (t)	Produtividade (Kg/ha)
<b>Nordeste</b>	<b>148.941</b>	<b>249.448</b>	<b>1.675</b>
Maranhão	3.134	9.799	<b>3.127</b>
Piauí	7.792	2.494	<b>320</b>
Ceará	15.995	16.524	<b>1.033</b>
Rio.G.do Norte	18.075	12.206	<b>675</b>
<b>Paraíba</b>	<b>8.117</b>	<b>9.394</b>	<b>1.157</b>
Pernambuco	5.000	2.750	<b>550</b>
Alagoas	16.750	9.161	<b>547</b>
Bahia	74.078	187.120	<b>2.526</b>

Fonte: IBGE – 2003.

O que também motiva o cultivo do algodão herbáceo no Nordeste como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel é o fato de se utilizarem pouco insumo, principalmente, fertilizantes inorgânicos, herbicidas e inseticidas, tendo assim a grande vantagem com relação às demais áreas de produção do Brasil, de

ter um custo de produção bem menor, o que eleva a rentabilidade, apesar de se ter um potencial de produção bem menor do que, por exemplo, o do Mato Grosso, condições de cerrado com grandes produtores (EMBRAPA, 2003).

#### **2.2.4 Importância do Biodiesel**

No Brasil, a situação econômica do setor de biodiesel melhorou ao longo de 2008, com o aumento do preço do biodiesel. Nos 10º e 11º leilões da Agência Nacional do Petróleo (ANP), promovidos em agosto de 2008, o biodiesel fechou com preço de R\$ 2,60 por litro, pois a mistura obrigatória de biodiesel ao diesel passou de 2% para 3% em julho de 2008, elevando a demanda pelo produto. Além disso, o óleo de soja, que é a principal matéria-prima do biodiesel brasileiro e havia alcançado seus maiores preços na história em março, teve suas cotações reduzidas, desde então, em mais de 20%, segundo dados do CEPEA/USP. Além disso, a dependência para com a soja fortalece a lógica “mercadológica” do programa. A produção desse grão no país é abundante – foram produzidos 60 milhões de toneladas na safra 2007/08 o qual garantiram às usinas condições de cumprir suas entregas no prazo (REPÓRTER BRASIL, 2008).

A mistura de biodiesel ao diesel teve início em dezembro de 2004. Em janeiro de 2008 entrou em vigor a mistura obrigatória de 2% em todo o país. Esse percentual foi ampliado sucessivamente até atingir 5% em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 2005. O biodiesel é vendido misturado ao diesel de petróleo em mais de 30 mil postos de abastecimento espalhados pelo País. A produção desse biocombustível saltou de 69 milhões de litros em 2006 para 2,4 bilhões de litros em 2010, tornando o Brasil o segundo maior mercado mundial, somente atrás da Alemanha, que produz e consome biodiesel há muito mais tempo (PORTAL BRASIL, 2012).

O Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel foi lançado no Brasil em 2004, com foco na inclusão social e no desenvolvimento regional, ao gerar emprego e renda e ao produzir biodiesel a partir de diferentes fontes oleaginosas e diferentes regiões. Desde o lançamento deste Programa, até o fim de 2011 o Brasil deixou de importar 7,9 bilhões de litros de diesel, o equivalente a um ganho de cerca de US\$ 5,2 bilhões na balança comercial brasileira (PORTAL BRASIL, 2012).

Muitas empresas multiplicam seus ganhos ao atuarem de maneira integrada, financiando sojicultores, processando o grão e negociando farelo, óleo e biodiesel. Essa lógica será mantida com a liberalização do mercado de compra e venda de biodiesel. Em 2008, apenas a Petrobras foi autorizada a comprar biodiesel nos leilões organizados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e vender para as 229 distribuidoras existentes no país. Essas distribuidoras também podem comprar biodieseis diretamente das usinas, desde que para formação de estoque. Das distribuidoras, o diesel misturado com biodiesel é levado aos postos de combustível, para dali alimentar veículos e caminhões em todo o país (REPÓRTER BRASIL, 2008).

### **2.2.5 Vantagens do Biodiesel**

Segundo Candeia (2008), o biodiesel apresenta algumas vantagens, as quais são:

- ✓ Ausência de enxofre e compostos aromáticos. Desta forma, nos proporcionam uma combustão limpa, e sem a formação de  $\text{SO}_2$  (gás que provoca a chuva ácida), e de compostos cancerígenos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos);
- ✓ Tem número de cetano elevado (superior a 50) e, conseqüentemente, elevado poder de autoignição e combustão. E, este fator é refletido de modo especial na partida a frio, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores a diesel;
- ✓ Possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e composição química homogênea, favorecendo uma combustão mais completa, eficiente, além de expelir menos resíduos para a atmosfera;
- ✓ Possui maior ponto de fulgor quando comparado ao diesel convencional, de modo que, em condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, não é inflamável, proporcionando uma maior segurança;
- ✓ Apresenta expressiva melhora na lubrificação do motor, proporcionando maior longevidade do mesmo e seus entornos;
- ✓ É biodegradável, e não tóxico.

O biodiesel produzido a partir de vários óleos vegetais possui viscosidade próxima ao do diesel convencional, mas possui número de cetano e ponto de fulgor altos. Neste sentido, dentre outras vantagens da utilização de biodiesel citam-se (MACEDO, 2004):

- ✓ É combustível não derivado do petróleo;
- ✓ Pode ser produzido localmente e em pequenas escalas, reduzindo importação de petróleo;
- ✓ É biodegradável; e sua combustão produz reduzidos níveis de CO, NO e material particulado.

Um biodiesel, com boa taxa de ignição e alta concentração de metil oleato gera menores níveis de NO, hidrocarbonetos, HCHO, CH<sub>3</sub>CHO, HCOOH (MACEDO, 2004).

### **2.2.6 Desvantagens do Biodiesel**

Segundo Candeia (2008), o biodiesel aponta algumas desvantagens, as quais são:

- ✓ Tem uma produção ligeiramente mais baixa de energia, se comparada a um volume equivalente do diesel convencional;
- ✓ Cristalização em baixas temperaturas: em regiões de clima muito frio, a viscosidade do biodiesel aumenta bastante. Assim como o diesel, podem ocorrer formações de pequenos cristais, que se unem e impedem o bom funcionamento do motor. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema. Como por exemplo, o uso de aditivo ou de mistura biodiesel/diesel mineral, dentre outros.

### **2.2.7 Parâmetros importantes na produção do Biodiesel**

#### **(a) Álcool**

Dentre os vários álcoois de cadeia curta como o metanol, o etanol, o propanol, butanol e o álcool amílico, que podem ser utilizados para a síntese do biodiesel, apenas o metanol e o etanol é que são mais frequentemente utilizados,

devido a questões econômicas (LIMA, 2008). O metanol possui uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. Esta última propriedade torna mais fácil a separação entre os ésteres (o biodiesel) e a glicerina.

A utilização do etanol pode ser atrativa do ponto de vista ambiental, uma vez que este álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável e, ao contrário, do metanol, não levanta tantas preocupações relacionadas com a toxicidade. No entanto, a utilização de metanol, implica que este esteja isento de água, assim como que o óleo utilizado como matéria-prima apresente um baixo conteúdo de água, pois caso contrário, a separação da glicerina será difícil (CONCEIÇÃO *et. al.*, 2005).

Outras singularidades que reforçam a utilização do metanol como reagentes essenciais na síntese do biodiesel são:

- ✓ Dependendo do preço da cana-de-açúcar, o custo de produção de biodiesel pela rota etílica pode ser até 100% maior do que pela rota metílica;
- ✓ Equipamentos de processo de planta com rota metílica é cerca de  $\frac{1}{4}$  do volume dos equipamentos para a rota etílica, para uma mesma produtividade e mesma qualidade do biodiesel;
- ✓ Para uma mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando metanol é menos da metade do tempo quando se emprega etanol;
- ✓ O etanol possui a característica de formação de azeótropo, quando misturado em água a concentrações maiores que 95%, o que dificulta sua recuperação por destilação, encarecendo o processo de reciclo do álcool.

Vale ressaltar que a quase totalidade do biodiesel produzido no mundo é do tipo metílico, porém, devido à grande vocação agrícola brasileira e já existente e consolidada pela indústria do etanol no Brasil, é mais do que natural o fortalecimento da ideia de substituição do metanol pelo etanol para a produção do biodiesel (LÔBO *et. al.*, 2009).

Logo, 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, é consideravelmente menos tóxico, é renovável e produz biodiesel com maior lubricidade. Uma grande desvantagem do etanol está no fato deste promover uma maior dispersão da glicerina no biodiesel, dificultando a sua separação (LÔBO *et. al.*, 2009).

**(b) Energia e viscosidade**

Embora o biodiesel forneça 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 lubrificidade que o diesel mineral, logo se tem observado redução no desgaste das partes móveis do motor. Por outro lado, o biodiesel possui estruturas moleculares mais simples que o seu precursor, os triacilglicerídeos. Logo, sua viscosidade é comparativamente menor, apresentando maior eficiência de queima, reduzindo significativamente a deposição de resíduos nas partes internas do motor (LÓBO *et. al.*, 2009).

**(c) Reação**

A transesterificação é a reação de formação de ésteres a partir de óleos e alcoóis, resultando em glicerol. Para completa transesterificação estequiométrica é necessário ter uma relação molar de 3:1, no mínimo, entre álcool:triacilglicerídeos. Essa reação também é usada na produção de ésteres metílicos para outras aplicações como detergentes e cosméticos. Os parâmetros importantes na reação são (MACEDO, 2004):

**(1) Ácidos graxos livres**

A concentração de ácidos graxos livres nos óleos é fator importante na reação quando catalisada por NaOH, pois será maior seu requerimento para neutralização (MACEDO, 2004).

**(2) Teor de água**

O conteúdo de água nos reagentes deve ser baixo, pois podem ser formados sabões no processo, o que aumenta a viscosidade final do produto e dificulta a separação do glicerol (MACEDO, 2004).

**(3) Relação molar entre reagentes**

O efeito da relação molar entre os reagentes no rendimento da reação. Este fator está associado ao tipo de catalisador utilizado, por exemplo: na catálise ácida

necessita de 30:1 de butanol e óleo de soja, enquanto na alcalina só foi requerido 6:1 para atingir a mesma taxa de esterificação (MACEDO, 2004).

#### **(d) Catálise**

Os tipos de catalisadores possíveis são os ácidos ( $H_2SO_4$ , HCl, derivados  $H_2PO_4$ ), alcalinos (KOH, NaOH), ou enzimas (lípses). A catálise alcalina é muito mais rápida que a ácida, contudo, quando se utilizam óleos com alto teor de água e ácidos graxos livres, a catálise ácida é mais indicada (MACEDO, 2004).

Estudos empregando lípses como biocatalisadores começaram a ser publicados no início da década de 90, com a catálise enzimática para produção de biodiesel (MACEDO, 2004).

#### **(e) Temperatura**

O efeito da temperatura é variável em função dos tipos de óleos e do catalisador. A metanólise alcalina de óleo de soja e algodão ocorreu bem entre 20-35°C (MACEDO, 2004).

### **2.2.8 Especificações do Biodiesel**

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO *et. al.*, 2009).

No Brasil, a Lei 11097/05 instituiu tornar obrigatórias as misturas de 5% até 2013. Antecipando as previsões, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), através de sua Resolução nº 2/2008, tornou obrigatória a adição de 3% de biodiesel ao diesel (mistura B3) a partir de 1º de julho de 2009. Esta medida, além de fortalecer a indústria nacional e reduzir à participação do diesel mineral na matriz energética nacional, visa também escoar a produção nacional de biodiesel. As especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução nº 42 de

2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214. A mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006 (LÔBO *et. al.*, 2009).

A Tabela 2.6 apresentada contém os valores exigidos pelas normas ANP 07/2008 (brasileira), EN 14214 (europeia) e ASTM D6751 (americana), como especificações para o biodiesel (LÔBO *et. al.*, 2009).

**Tabela 2.6.** Padrões de qualidade do biodiesel.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	kg/m <sup>3</sup>	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosid cinemática a 40 °C *	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	<b>100</b>	120	<b>130</b>
Destilação; 90% vol. recuperados, máx. *	°C	---	---	<b>360</b>
		Em 100% da	10% residual da	Em 100% da
Resíduo carbono dos, máx. *	% massa	amostra	destilação	amostra
		0,050	<b>0,3</b>	0,05
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	<b>50</b>	<b>10</b>	<b>15</b>
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>3</b>
Número de cetanos *	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	<b>19</b>	Por região	---
Ponto de fluidez ( <i>pour point</i> - PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem ( <i>cloud point</i> - CP) *	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	<b>5</b>	<b>5</b>	---
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	<b>5</b>	<b>5</b>	---
Fósforo, máx	mg/kg	<b>10</b>	10	<b>10</b>
Contaminação total, máx	mg/kg	<b>24</b>	<b>24</b>	---
Teor de éster, min.	% massa	<b>96,5</b>	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	<b>0,50</b>	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02

**Tabela 2.6.** Padrões de qualidade do biodiesel (cont.)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil ANP 07/2008	UE EN 14214	EUA ASTM D6751
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx)	—
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	—
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx)	—
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	—
Índice de iodo	g I <sub>2</sub> /100 g	Anotar	120 (máx)	—
Estabilidade à oxidação a 110 °C, min	h	<b>6</b>	6	—
Água, máx	mg/kg	<b>500</b>	<b>500</b>	<b>500</b>
Ácido linolênico	% massa	—	12 max	—
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	—	1 max	—

\* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

Fonte: LÔBO *et. al.*, 2009.

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, à integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LÔBO *et. al.*, 2009).

#### (a) Glicerina livre e total

A glicerina é um coproduto da reação de transesterificação de óleos e gorduras. A determinação da glicerina residual serve como parâmetro para avaliar a eficiência do processo de purificação do biodiesel. Altas concentrações de glicerina no biodiesel provocam problemas de armazenamento, pois, quando o biodiesel é misturado com o diesel de petróleo, observa-se a separação da glicerina nos tanques de estocagem. Problemas como formação de depósitos, entupimento dos bicos injetores do motor e emissões de aldeídos também estão relacionados com a alta concentração da glicerina no biodiesel (LÔBO *et. al.*, 2009).

A glicerina livre residual pode ser facilmente eliminada através de lavagens do biodiesel. Embora seja praticamente insolúvel no biodiesel, a glicerina pode ser encontrada dispersa na forma de gotículas. A presença de sabões residuais pode

interferir, aumentando a concentração de glicerina no biodiesel devido à formação de emulsões (LÔBO *et. al.*, 2009).

Tanto no Brasil, quanto na Europa e nos Estados Unidos, o teor máximo permitido de glicerina livre no biodiesel é de 0,02% massa e a sua determinação é realizada através dos métodos cromatográficos EN ISO 14105 e EN ISO 14106, estabelecidos pela norma européia, e o método ASTM D6584 (norma americana). Para biodieseis de misturas de matérias-primas distintas, onde faça parte o óleo de soja e algodão, a RANP 07/08 recomenda o método ABNT NBR 15341 (LÔBO *et. al.*, 2009).

#### **(b) Teor de éster**

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214 e na RANP 07/08, cuja porcentagem mínima exigida de éster é de 96,5% massa, a ser determinada através do método cromatográfico EN ISO 14103. A massa do éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico heptadecanoato de metila, utilizado como referência. A norma brasileira recomenda ainda o uso do método ABNT NBR 15342, a ser empregado na análise de biodieseis oriundos de gordura animal ou de misturas de matérias-primas distintas, das quais faça parte o óleo de mamona (LÔBO *et. al.*, 2009).

#### **(c) Índice de acidez**

O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante à estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água. O método recomendado pela EN 14214 é o EN 14104, que utiliza uma solução alcoólica de KOH como titulante e fenolftaleína como indicador. A ASTM recomenda é o método potenciométrico D 664. Os métodos adotados pela RANP 07/08 são os mesmos indicados pelas normas americana e européia, além do método de titulação potenciométrica ABNT NBR 14448. Todas as normas descritas acima estabeleceram limites máximos de acidez de 0,5 mg de KOH/g (LÔBO *et. al.*, 2009).

### 2.2.9 Métodos de produção do Biodiesel

Muitos processos têm sido desenvolvidos para produção de biodiesel, mas à transesterificação usando álcali como catalisador tem gerado altos níveis de conversão de triacilglicerídeos em ésteres metílicos em curto tempo de reação. Por essa razão, este processo tem sido adotado para produção de biodiesel em muitos países da Europa e América do Norte (MACEDO, 2004).

Em 2004, à transesterificação enzimática, empregando lipases, tornou-se mais atrativa, uma vez que o glicerol produzido como subproduto pode ser facilmente recuperado e a purificação dos ésteres é completa. A maior dificuldade é o custo da produção de lipases, mas pode ser reduzido através da aplicação de genética molecular produzindo lipases de alta produtividade, seletividade e estabilidade e da imobilização das mesmas, viabilizando a reutilização seguida em reações (MACEDO, 2004).

Pode-se dividir em quatro os processos mais investigados a fim de sobrepor os problemas encontrados na substituição do diesel por óleos vegetais: *pirólise ou craqueamento térmico, microemulsificação, transesterificação e esterificação*.

#### **Processo de pirólise ou craqueamento térmico**

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras conforme ilustrado na reação (i) da Figura 2.3, é a conversão de uma substância em outra através do aquecimento desta, seja a pressão atmosférica ou na ausência de ar ou oxigênio, a temperatura superior a 450°C (WEISZ *et. al.*, 1979 apud MA & HANNA, 1999).

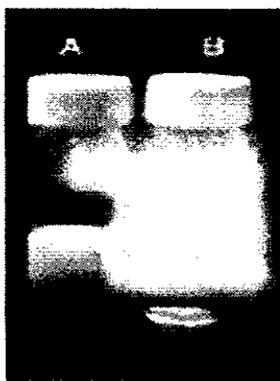
Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando a formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme descrito na Equação (i) da Figura 2.3, que, por serem menos estáveis que o ácido carboxílico, é facilmente decomposto levando a formação de ésteres, ácido carboxílico e hidrocarbonetos (CHANG & WAN, 1947).

Na sequência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por descarbonilação e descarboxilação, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (ii) e (iii) da Figura 2.4. No primeiro caso, ocorre a formação de água CO<sub>2</sub> e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal,



água (O/A) ou água em óleo (A/O), cercadas por um filme interfacial misto de emulsionante e co-emulsionante (álcool). O tamanho dos glóbulos variava de 100 a 600 nm, significativamente menores que os da emulsão simples inicial, justificando seu aspecto transparente e o termo microemulsão (Figura 2.5). Danielsson e Lindman (1981) descreve que as microemulsões são soluções líquidas, opticamente isotrópicas e termodinamicamente estáveis, compostas de água, óleo e tensoativo e esta definição tem sido a mais aceita (DANIELSSON & LINDIMAN, 1981).

**Figura 2.5:** Fotografia mostrando o aspecto de uma emulsão simples do tipo O/A (A) em comparação com uma microemulsão simples O/A (B).



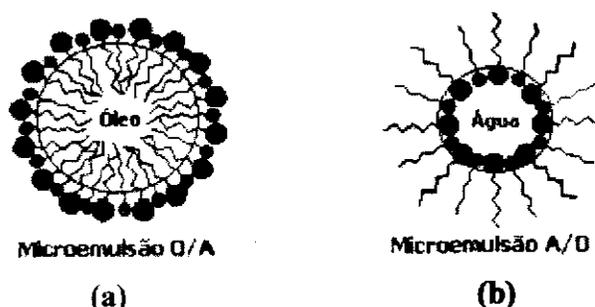
Fonte: Danielsson e Lindman, 1981.

Microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis, formadas por duas fases líquidas, nas quais uma, geralmente, consiste de uma solução aquosa contendo uma mistura de surfactantes e eletrólitos e a outra, uma fase orgânica. Macroscopicamente a microemulsão se apresenta com aspecto homogêneo, transparente e isotrópico e, microscopicamente constante de milhares de gotículas estabilizadas pela adsorção de surfactantes na interface entre os dois líquidos. Em função da natureza do sistema as gotículas têm distribuição de tamanho entre 100 a 1000 Å (OLIVEIRA *et. al.*, 2004; FORMARIZ *et. al.*, 2005; MENDONÇA *et. al.*, 2003), gerando, conseqüentemente, uma grande área interfacial. Apesar da denominação “micro”, o sistema envolve gotículas com tamanhos suficientemente pequenos para ser opticamente transparente. Por essa razão, outras denominações, como “submicroemulsão” e “nanoemulsão” têm sido utilizadas para designar esse sistema (BENITA, 1998).

A estrutura das microemulsões são sistemas organizados que compreendem uma grande riqueza de estruturas entre a fase contínua e dispersa. Dentre estas

podem se destacar dois tipos: as microemulsões óleo em água (O/A), também conhecidas como microemulsão regular, formada por micelas cercadas por moléculas anfifílicas, estabilizadas em uma fase aquosa contínua (Figura 2.6-a); e as microemulsões água em óleo (A/O) ou microemulsão reversa que consiste de domínios aquosos (denominados micela reversa) dispersos em uma fase óleo contínuos (Figura 2.6-b) (OLIVEIRA *et. al.*, 2004).

**Figura 2.6:** Tipos de microemulsão: (a) microemulsão óleo em água – O/A e (b) microemulsão água em óleo – A/O.



Fonte: OLIVEIRA *et. al.*, 2004.

Desde a sua descoberta, as microemulsões vêm se destacando em pesquisas, devido à sua importância científica e tecnológica. As indústrias, bem como pesquisas, vêm estudando o seu uso e a sua aplicação de inúmeras formas, pois estas apresentam características muito importantes como: tensão superficial muito baixa, grande área superficial, estabilidade termodinâmica e capacidade de solubilizar substâncias inicialmente imiscíveis (PAUL & MOULIK, 2001).

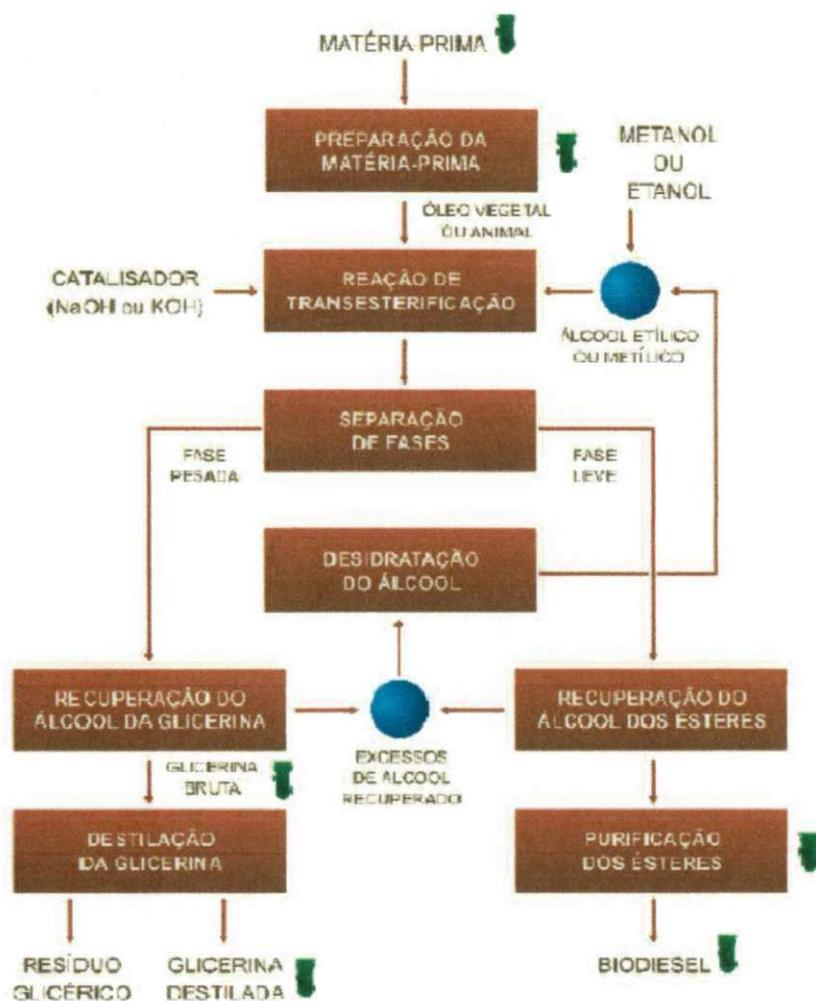
### Processo de transesterificação

O processo de transesterificação tem sido muito utilizada para diminuição da viscosidade dos triacilglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (SOARES *et. al.*, 2011).

A sequência tem início com a usina de biodiesel recebendo a matéria-prima na forma bruta ou já refinada. Na forma bruta, a matéria-prima passa por um sistema de pré-tratamento para adequação da qualidade em termos de acidez, umidade, gomas, dentre outros parâmetros, para então ser encaminhada ao sistema de transesterificação, onde o óleo vegetal ou o sebo bovino são transformados em biodiesel, através da reação catalítica com metanol. Como coprodutos são

produzidos glicerina, ácido graxo, gomas, entre outros. À matéria-prima refinada segue direto para o sistema de transesterificação, uma vez que já está adequada para a produção do biodiesel conforme esta sendo apresentado no diagrama da Figura 2.7 abaixo, (DIAS, 2008).

**Figura 2.7:** Esquema do processo de produção de biodiesel.



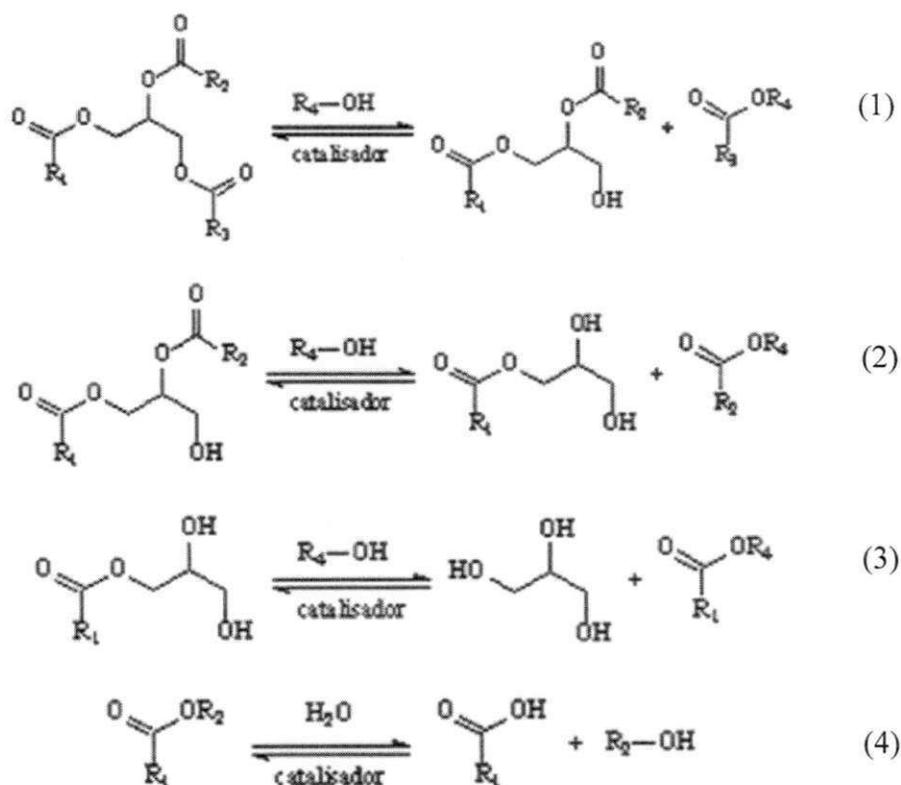
Fonte: DIAS, 2008.

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. O processo de produção do biodiesel é apresentado sendo o quadrado identificado com o ícone em verde significando as etapas onde são empregados filtros (DIAS, 2008).

A reação de transesterificação é composta de três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários (ver reações 1 a 3 da Figura 2.8). Apesar da estequiometria geral da

equação requerer três mols do monoálcool para cada mol de triacilglicerídeo, a reversibilidade das reações 1, 2 e 3 (Figura 2.8) exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em monoálcoois. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou monoálcoois), conforme ilustrado na reação 4 da Figura 2.8. Dentre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos. Cabe destacar que as primeiras patentes para obtenção de biodiesel registradas na Europa e nos Estados Unidos descrevem o uso deste tipo de catalisadores. Foi também apontado que as reações envolvidas na transesterificação são extremamente aceleradas quando irradiadas com micro-ondas (SUAREZ *et. al.*, 2007).

**Figura 2.8:** Reações envolvidas na transesterificação de biodiesel.



Fonte: SUAREZ *et. al.*, 2007.

### (a) Transesterificação *in situ*

A transesterificação ácida é melhor quando o óleo usado tem alta concentração de ácidos graxos livres e água, como é o caso de óleos já utilizados para frituras e etc.

Transesterificação *in situ* difere do processo convencional porque se utiliza de óleo cru, diretamente com álcool acidificado, em vez de óleo e álcool purificados. (MACEDO, 2004).

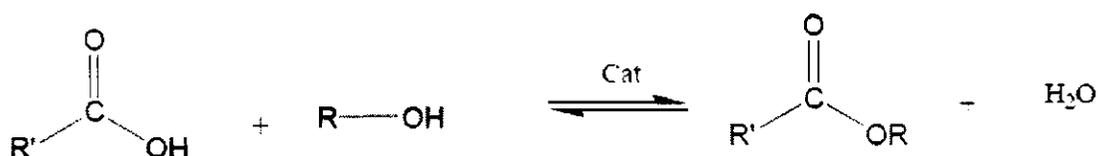
### (b) Transesterificação alcalina

As bases empregadas na catálise do processo de transesterificação incluem NaOH, KOH, carbonatos, alcóxidos como metóxido de sódio e butóxido de sódio. A transesterificação alcalina ocorre aproximadamente 4000 vezes mais rápido do que a ácida (MACEDO, 2004).

### Processo de esterificação

A esterificação é uma das reações utilizadas para a obtenção do biodiesel que consiste na reação entre os ácidos carboxílicos, encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e água, de acordo com a Figura 2.9 (SERRA *et. al.*, 2009).

**Figura 2.9:** Esterificação de óleos.



Fonte: SERRA *et. al.*, 2009.

A reação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (CARDOSO, 2008). A utilização de catalisadores heterogêneos apresenta-se como uma alternativa por eliminar os problemas associados à corrosão dos equipamentos e facilitar a separação e purificação dos produtos (LUCENA, 2008).

Logo, podem-se destacar as reações de esterificação e transesterificação como os dois processos mais comuns para a produção do biodiesel.

Para aceleração das reações, os sistemas de produção de biodiesel utilizam catalisadores homogêneos ou heterogêneos, cujas características serão apresentadas a seguir:

#### ▪ **Catálise homogênea**

Os catalisadores homogêneos básicos (NaOH, KOH etc.) são mais utilizados por terem maior eficiência e menor corrosividade, taxa de reação relativamente alta a temperaturas (~60 °C) e custo relativamente baixo. Inicialmente são adicionados ao álcool e, depois, tem lugar a reação com o óleo, formando biodiesel e glicerina bruta. O processo de purificação do biodiesel não é simples, devido à contaminação por glicerina residual, mono, di e triacilglicerídeos, sabões formados pela reação entre o catalisador e matérias graxas, além de contaminação por água. Tais contaminantes geram problemas sérios nos motores do ciclo diesel, como corrosão ou formação de incrustações, exigindo purificação cuidadosa e aumentando os custos da produção, além de gerarem efluentes com impacto ambiental negativo (QUINTELLA *et. al.*, 2009).

#### ▪ **Catálise heterogênea**

No sentido de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos têm sido propostos para a alcoólise de triacilglicerídeos. Estes catalisadores simplificam as etapas de separação e purificação dos coprodutos da reação, os quais podem ser facilmente separados no final da reação por meio de simples filtração. Além disso, podem-se reutilizar os catalisadores em novos ciclos. O uso de catalisadores heterogêneos não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triglicerídeos (ZANETTE, 2010).

Dentre as vantagens do processo catalítico heterogêneo, podem ser citadas (ZANETTE, 2010):

- A fácil reutilização do catalisador sólido;
- Não há a produção de emulsões de glicerina na fase orgânica;
- Podem-se eliminar as etapas de lavagem do biodiesel para a separação da glicerina e do catalisador;

- A possibilidade de utilização de matérias-primas de menor qualidade e consequentemente de menor custo.

A principal limitação encontrada referente ao emprego de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel é que estes não se apresentam tão ativos quanto os homogêneos e, em geral, necessitam de condições experimentais mais severas ou tempos de reação maiores para alcançar valores de conversão similares aos obtidos no processo homogêneo (ZANETTE, 2010).

Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam a utilização de catalisadores heterogêneos para promover a reação de transesterificação, que utilizaram óxidos para promover a reação de produção de biodiesel do óleo de colza, nas seguintes condições experimentais: temperatura de 60 °C, relação molar metanol:óleo de 6:1 e um tempo de reação de 10 horas. Nestas condições, os catalisadores  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{CaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaZrO}_3$  e  $\text{CaO-CeO}_2$  apresentaram rendimentos em torno de 90 % (FILHO *et. al.*, 2011).

Suppes *et. al.* (2004) *apud* Zanette (2010) estudaram uma série de catalisadores para promover a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, tais como as zeólitas NaX ( $\text{Na}_{82,8}\text{K}_{1,8}\text{Al}_{85,8}\text{Si}_{106,2}\text{O}_{384}$ ) e ETS10, *Engelhard titanossilicate structure*, ( $\text{Na}_{21,9}\text{K}_{7,5}\text{Ti}_{16,5}\text{Si}_{77,5}\text{O}_{208}$ ) na sua forma simples e impregnadas com diversos metais, além de metais na sua forma simples. Vários catalisadores foram identificados como eficazes na alcoólise do óleo de soja. Os autores observaram uma conversão em ésteres metílicos maior de 90 % nas temperaturas de 120 e 150 °C, com tempo de residência de 24 horas com vários catalisadores, dentre eles ETS10, e suportados K-ETS10 e  $\text{NaO}_x/\text{NaX}$  (as reações foram desenvolvidas com razão molar 1:6 de óleo:metanol) (ZANETTE, 2010).

#### ▪ Rota não catalítica

Reações de transesterificação utilizando solventes em condições supercríticas, altas temperaturas (350°C) e altas pressões (45 Mpa) (MACEDO, 2004), sem uso de catalisador químico ou enzimático, propiciam maior solubilidade entre possíveis fases heterogêneas, proporcionando maiores taxas de reação, além de simplificar a purificação e separação dos produtos da reação. O método supercrítico apresenta vantagens em relação às demais metodologias apresentadas para produção de biodiesel, dentre as quais podem ser destacadas: nenhum

catalisador é utilizado na reação, facilitando a purificação do biodiesel, tempo de reação mais curto do que a reação catalítica tradicional e taxa de conversão elevada, podem ser usadas matérias-primas de baixa qualidade, já que elevados teores de ácidos graxos livres e água não apresentam efeito negativo na reação (ZANETTE, 2010).

Silva *et. al.* (2007) *apud* Zanette (2010) investigaram a produção de ésteres etílicos oriundos do óleo de soja através de etanol supercrítico. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 200 - 375°C e 7-20 MPa de pressão, com razão molar óleo:etanol de 1:10 a 1:100. Os melhores resultados em ésteres foram verificados em torno de 350 °C de temperatura e 20 MPa de pressão, usando uma relação molar óleo:metanol de 1:40 e com um tempo de reação de aproximadamente 15 minutos, obtendo uma conversão em etil esteres de cerca de 80 %. Como principal desvantagem da referida técnica destaca-se o emprego de elevadas temperaturas e pressões de operação, tipicamente superiores a 300 °C e 100 bar, dificultando assim a implantação em larga escala (ZANETTE, 2010).

## **2.3 Catalisadores**

### **2.3.1 Histórico**

Os catalisadores têm sido utilizados pelo ser humano por mais de 2000 anos. Os primeiros usos mencionados de catalisadores foram à produção do vinho, queijo e pão. Descobriu-se que era sempre necessário adicionar uma pequena quantidade da batelada anterior para fazer a nova batelada. Todavia, foi somente em 1835 que Berzelius começou a reunir as observações de antigos químicos sugerindo que pequenas quantidades de uma origem externa poderiam afetar grandemente o curso de reações químicas. Esta força misteriosa atribuída à substância foi chamada catalítica. Em 1894, Oswald expandiu a explicação de Berzelius ao afirmar que catalisadores eram substâncias que aceleravam a velocidade de reações químicas sem serem consumidas. Em mais de 150 anos desde o trabalho de Berzelius, os catalisadores têm desempenhado um importante papel econômico no mercado mundial. Apenas nos Estados Unidos, as vendas de catalisadores de processo em

1996 chegaram a US\$ 1 bilhão, sendo usado, principalmente, no refino de petróleo e na fabricação de produtos químicos (LOPES, 2006).

O catalisador é uma substância que afeta a velocidade de uma reação pela presença de substâncias que permanecem quimicamente inalteradas no processo. Um catalisador, normalmente, promove um caminho (mecanismo) molecular diferente para a reação. Catalisadores sintéticos comerciais são extremamente importantes, pois, aproximadamente um terço de todo material do produto nacional bruto dos Estados Unidos da América envolve um processo catalítico em alguma etapa entre a matéria-prima e os produtos acabados. Como um catalisador torna possível a obtenção de um produto final por um caminho diferente (por exemplo, uma barreira de energia mais barata), ele pode afetar tanto o rendimento quanto a seletividade (LOPES, 2006).

Os catalisadores podem ser porosos, peneiras moleculares, monolíticos, suportados, não-suportados. Neste trabalho nos deteremos ao estudo de catalisadores heterogêneos (argilas).

## 2.4 Argilas

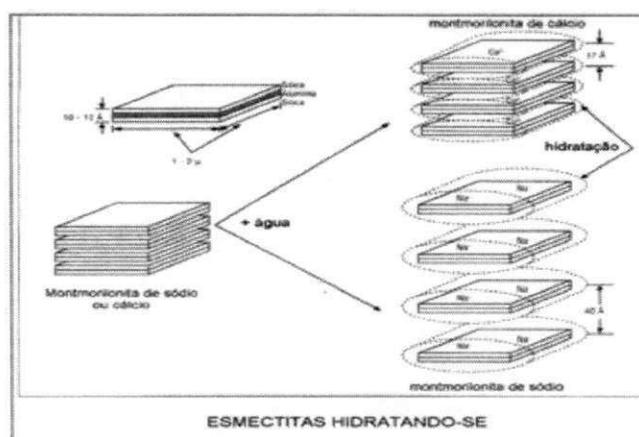
Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais; tanto as diferentes argilas como também cada um das quatro dezenas de argilominerais têm nomes específicos. Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros  $\text{SiO}_4$ , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2  $\mu\text{m}$  (COELHO *et. al.*, 2007).

Os argilominerais são muitas vezes chamados “silicatos em camadas” (“layer silicates”) e “filossilicatos”. Alguns argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100 nm; essa faixa recebe o nome de nanométrica. Portanto, os termos argila e argilomineral referem-se a materiais encontrados na natureza. Existem cerca de 40 argilominerais; somente poucos são constituintes das Argilas Industriais e das Argilas Especiais, devido a possuírem algumas

propriedades muito peculiares e/ou específicas que levam ao seu maior valor tecnológico. Devido às dimensões micro ou nanométricas, os microcristais da maioria dos argilominerais só podem ser visualizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET); alguns podem também ser observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (COELHO *et. al.*, 2007).

As argilas que possuem o  $\text{Na}^+$  como cátion predominante, apresentam a propriedade de inchar (Figura 2.10) na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o  $\text{Na}^+$  permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas a ele, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (SILVA, 2005).

**Figura 2.10 - Hidratação das esmeclíticas.**



Fonte: Valenzuela-Dias, (2001).

A ativação ácida serve para transformar a montmorillonita em montmorillonita ácida pela substituição do sódio, potássio, cálcio (e talvez magnésio) pelo cátion-hidrogênio ou hidroxônio e, para reduzir o teor de magnésio, ferro e alumínio (BERTELLA, 2010).

Argilas Industriais são um grupo de argilas, assim designadas pelo "U.S. Bureau of Mines", que são utilizadas em grande escala pelas indústrias de processamento químico; são elas: caulim; "ball clay" (argila plástica para cerâmica branca); argila refratária; bentonita; terra fuller; argila para fins de construção civil

(cerâmica vermelha; cimento); vermiculita; talco; pirofilita; amianto ou asbesto (COELHO *et. al.*, 2007).

Os diferentes argilominerais são classificados em grupos com base nas semelhanças em composição química e na estrutura cristalina. As estruturas cristalinas são classificadas em 2 tipos: estruturas 1:1 e estruturas 2:1. Nas estruturas 1:1, estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligosquita (atapulgita) – sepiolita. As quatro dezenas de argilominerais distribuem-se nesses grupos; apenas um pequeno número de argilominerais são componentes das Argilas Industriais: caulinita (caulim, “ball clay”; argila refratária; argila para construção civil); montmorilonita (bentonita, terra fuller); talco (talco); vermiculita (vermiculita) e amianto crisotila (amianto). Segundo a conceituação da revista *Industrial Minerals* são os seguintes argilominerais que possuem os requisitos para serem constituintes das Argilas Especiais: raros comercialmente – hectorita (grupo das esmectitas) e sepiolita (grupo paligosquita-sepiolita); de ocorrência restrita – bentonita branca (montmorilonita e hectorita); haloisita (grupo da caulinita) e paligosquita (atapulgita) (grupo paligosquita-sepiolita); montmorilonitas ativada por ácidos e as “organoclays” ou “organoclad clays” ou “organophilic clays”; as argilas organofílicas, em especial as montmorilonitas organofílicas, estas últimas são também atualmente chamadas “nanoargilas” (nanoclays). É importante assinalar que a maioria dos casos de aplicação no item montmorilonitas está baseada no argilomineral “montmorilonita propriamente dita” do grupo das esmectitas. Como esse número é apreciável, esse fato justifica um artigo especial sobre “argilas modificadas por tratamento químico” (COELHO *et. al.*, 2007).

## **2.4.1 Bentonitas**

### **2.4.1.1 Definição**

O termo bentonita foi derivado da localização do primeiro depósito comercial de uma argila plástica nos Estados Unidos. Essa argila apresenta a propriedade de aumentar várias vezes o seu volume inicial na presença de umidade. Em 1897, Knight reportou que desde 1888 William Taylor comercializava uma argila peculiar

encontrada em Fort Benton, Wyoming, EUA, e propôs a denominação de taylorite, sugerindo em seguida "bentonita", uma vez que a primeira denominação já era utilizada (SILVA *et. al.*, 2008b).

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (SILVA *et. al.*, 2008b).

Montmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas, cuja fórmula química geral é dada pela  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ . Possui partículas de tamanhos que podem variar de 2  $\mu m$  a tamanhos bastante pequenos como 0,1  $\mu m$  em diâmetro, com tamanho médio de 0,5  $\mu m$  e formato de placas ou lâminas. Pertence ao grupo dos filossilicatos 2:1, cujas placas são caracterizadas por estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, que são unidas entre si por átomos de oxigênio que são comuns a ambas as folhas. As folhas apresentam continuidade nas direções dos eixos a e b, geralmente, possuem orientação aproximadamente paralela nos planos (001) dos cristais, o que confere à estrutura laminada (SILVA *et. al.*, 2008b).

As placas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são muito finas, tem tendência a se agregarem no processo de secagem, e apresentam boa capacidade de delaminação quando colocadas em contato com a água. O diâmetro é de aproximadamente 100 nm, a espessura pode chegar até 1 nm e as dimensões laterais podem variar de 30 nm a vários microns, o que resulta em uma elevada razão de aspecto, podendo chegar a aproximadamente 1000 nm. O empilhamento dessas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre essas placas existem lacunas denominadas de galerias ou camadas intermediárias ou interlamelares nas quais residem cátions trocáveis como  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^+$ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas que ocorrem no reticulado, como por exemplo,  $Al^{3+}$  por  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , ou  $Mg^{2+}$  por  $Li^+$ . Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% se encontram nas superfícies laterais (SILVA *et. al.*, 2008b).

Várias definições de bentonita têm sido citadas pela literatura especializada, mas de uma forma geral todas concordam que bentonita é um termo chave para

descrever um argilomineral, que ocorre de forma natural, possui granulometria muito fina, e é composto essencialmente de um silicato conhecido como montmorilonita. Além deste argilomineral a bentonita também contém uma pequena quantidade de outros minerais, como quartzo, feldspato, vidro vulcânico, matéria orgânica, gesso e pirita (WAEKENS, 2010).

#### 2.4.1.2 Tipos

A fórmula teórica do grupo da esmectita é  $(Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O)$ , mas os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido a substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis. Desta forma, uma montmorilonita natural policatiônica pode ter uma fórmula estrutural entre extremos dos minerais típicos. Por exemplo, pode-se classificar um dado argilomineral como membro de série montmorilonita-beidelita ou nontronita-beidelita (BARAÚNA, 2006).

Bentonitas que incham e que não incham em água são idênticas em composição mineralógica, diferindo nos cátions trocáveis, que são, no tipo que não incha, cálcio e magnésio ou um grau elevado de magnésio e ferro em substituição isomórfica na folha tetraédrica. Se o cálcio e o magnésio forem trocados totalmente pelo sódio, a propriedade de inchamento e de dispersão espontânea em água é adquirida se o magnésio e o ferro em substituição isomórfica forem em baixa proporção (BARAÚNA, 2006).

A bentonita quando destinada à produção de argilas ativadas por ácidos, deverá ter o cálcio como cátion trocável predominante, ter um teor moderadamente alto de magnésio, e um teor extremamente baixo de ferro. Bentonitas para tal uso devem ser aquelas nas quais haja uma quantidade mínima de substituições de silício pelo alumínio na folha tetraédrica do retículo cristalino (BARAÚNA, 2006).

As propriedades dos argilominerais dependem de diversos fatores, incluindo a estrutura e composição química, natureza dos átomos superficiais, tipo e extensão dos defeitos cristalinos, carga superficial e tipo de cátions trocáveis (WAEKENS, 2010).

### **2.4.1.3 A Bentonita no Brasil**

Segundo os últimos dados divulgados pelo Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM (2001), a Paraíba é hoje o maior berço de argilas bentoníticas, estando seus jazimentos localizados, principalmente, no Município de Boa Vista, distante 60 km da cidade de Campina Grande e 180 km da capital João Pessoa (LEÓN, 2002).

As reservas de Boa Vista totalizam cerca de 16 milhões de toneladas de argila e a quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 96 % da produção nacional. Os 4 % restantes são produzidos no Estado de São Paulo (LEÓN, 2002).

Esse bem mineral é fonte de renda para o Estado da Paraíba, onde hoje estão instaladas nove empresas, entre mineradoras e beneficiadoras, sendo as argilas utilizadas para os mais diversos fins industriais (LEÓN, 2002).

#### ***2.4.1.3.1 Os tipos de argilas encontradas na Paraíba***

Atualmente, encontram-se em maior quantidade as argilas Verde-Lodo, Bofe e Chocolate, sendo esta última começando a se tornar escasso. Estas argilas possuem composição mineralógica semelhante, sendo compostas por argilominerais do grupo de esmectita e impurezas de quartzo. A argila Verde-Lodo, por sua vez, apresenta ainda caulinita e ilita, o que muito provavelmente influencia nas suas propriedades reológicas. Mas, a grande diferença entre elas é o comportamento reológico apresentado quando são tratadas com carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Todas as argilas da Paraíba necessitam serem ativadas por  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (barrilha leve) para que se tornem sódicas já que são naturalmente policatiônicas. A troca catiônica do Ca pelo Na requer várias concentrações de barrilha em cada tipo de argila e o fato de serem diversificadas mineralogicamente faz com que tenham propriedades específicas que condicionam sua aplicação. As bentonitas que são utilizadas em perfuração, por exemplo, possuem vários tipos de argilas em concentrações diversas para que proporcionem o máximo nas propriedades relativas aos fluidos, isto é, viscosidade, gel e controle de filtrado e reboco. Mas a qualidade das argilas encontradas na Paraíba vem caindo progressivamente ao longo do tempo (LEÓN, 2002).

#### 2.4.1.4 Principais Tratamentos Químicos realizados nas Bentonitas

A modificação química das bentonitas permite o ajuste de suas propriedades físico-químicas, agregando funcionalidades aos materiais para uso em diversos tipos de aplicações tecnológicas (COELHO *et. al.*, 2007).

Quando a modificação é feita apenas na superfície dos grãos, as bentonitas têm aplicações nas quais é adicionada como carga micrométrica na composição de materiais (COELHO *et. al.*, 2007).

A possibilidade de modificação química das argilas bentoníticas permite o desenvolvimento do seu uso, agregando valor a esse abundante recurso natural. As argilas modificadas são usadas em diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo: fluidos de perfuração base de óleo, nanocompósitos polímero-argila, agroquímicos, detergentes, fármacos, cosméticos e catalisadores. Existem vários tipos de modificações na estrutura química da argila bentonítica, tais como, organofilização das argilas, pilarização, ativação ácida e processos de impregnação (COELHO *et. al.*, 2007).

##### a) 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 aumentam a área específica da argila devido à desorganização da estrutura, pela eliminação de diversas impurezas minerais e pela criação de mesoporos. Além disto, substituem os cátions alcalinos e/ou alcalino-terrosos, presentes na estrutura cristalina ou como cátions intercalados trocáveis, por cátions  $H_3O^+$ . Desta forma, os tratamentos ácidos têm sido usados para obtenção de sólidos com sítios ácidos e com maior porosidade, propriedades estas que têm influência na aplicação desses materiais como catalisadores ácidos (SARMA *et. al.*, 2011). De acordo com Pereira (2008), a condição ótima de tratamento varia de argilomineral para argilomineral, em função da composição química, nível de hidratação e, principalmente, da natureza dos cátions trocáveis.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura utilizam a bentonita ativada com ácido clorídrico ou sulfúrico. As variáveis envolvidas no tratamento geralmente são:

- a) tipo e concentração do ácido usado;
- b) tempo e temperatura de tratamento;
- c) tempo e temperatura de secagem.

As propriedades estruturais das argilas naturais são modificadas pelos métodos de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores, maior acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica (RODRIGUES *et. al.*, 2006).

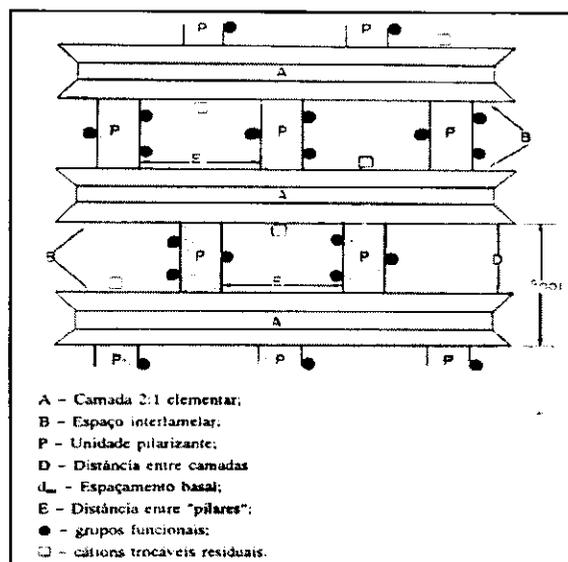
Logo, o processo de ativação ácida é o tratamento químico aplicado a certos tipos de argila para desenvolver a capacidade de adsorver impurezas (ABREU *et. al.*, 2011). Algumas argilas após serem ativadas quimicamente com ácidos, adquirem propriedades catalíticas e adsorptivas, podendo ser empregados industrialmente como catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes.

#### **b) Pilarização**

O processo conhecido como pilarização de argilas bentoníticas é um método bastante usado em catálise heterogênea. É necessário que o material de partida seja uma argila bentonítica que possui propriedades de inchamento e troca iônica, essenciais para esse processo. Argilas bentoníticas pilarizadas são materiais com estruturas abertas e rígidas obtidas pela intercalação de espécies volumosas nos espaços interlamelares (COELHO *et. al.*, 2007).

A Figura 2.11 apresenta esquematicamente uma argila 2:1 pilarizada. Verifica-se que: as camadas são separadas a uma distância  $D_{001}$ ; o espaçamento basal,  $d_{001}$ , é a distância entre as bases de camadas separadas pelos pilares; estes pilares são grandes cátions que foram introduzidos na argila por troca catiônica com os cátions interlamelares naturais da argila; os cátions interlamelares naturais da argila que não são trocados continuam no espaço interlamelar (B) e estão representados na figura como cátions trocáveis residuais ( ); os pilares possuem grupos funcionais (●) que lhes podem dar certas propriedades catalíticas; os pilares estão separados uns dos outros por uma distância interpilar (E) (COELHO *et. al.*, 2007).

Figura 2.11: Esquema de uma argila 2:1 expansível pilarizada.



Fonte: COELHO *et. al.*, 2007

As argilas bentoníticas pilarizadas resultam da calcinação das argilas intercaladas em uma temperatura estabelecida. Elas possuem geralmente altas áreas superficiais (50 a 200 m<sup>2</sup>/g.), grandes volumes de poro e tamanhos de poro ajustáveis, além de fornecerem acidez superficial forte e pilares de óxidos metálicos cataliticamente ativos. As argilas pilarizadas são catalisadores hidrotermicamente menos estáveis que as zeólitas, mas podem possuir poros maiores, favorecendo reações de moléculas mais volumosas (COELHO *et. al.*, 2007).

O processo de preparação de uma argila pilarizada está resumido nos seguintes passos: inchamento da argila com água; troca dos cátions interlamelares por complexos metálicos oligoméricos ou poliméricos parcialmente hidratados; secagem e calcinação para transformação dos precursores polioxocátions em pilares de óxido metálico. Nessa última etapa os pilares óxidos se ligam covalentemente às folhas tetraédricas da argila, mantendo-as separadas permanentemente. Os polioxocátions, que também podem ser chamados de agentes pilarizantes, são comumente constituídos por complexos de metais como alumínio, cromo, ferro, titânio e zircônio (KLOPROGGE *et. al.*, 2005). Os pilares podem ser constituídos por uma única espécie de óxido metálico ou por combinação de dois ou mais óxidos.

Logo, o processo de pilarização confere microporosidade ao sistema, alterando as suas propriedades físico-químicas e criando materiais contendo poros de dimensões na faixa de 7 a 20 Å, complementares aos de zeólitas (encontradas na faixa de 3 a 11 Å). A pilarização consiste na troca iônica entre íons presentes nos

espaços interlamelares de argilas (geralmente  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ), especialmente nas dioctaédricas (montmorilonita, beidelita e nontronita) por poli-hidroxicátions (IZUMI *et. al.*, 1992).

### (1) Estudos dos Métodos de Pilarização de Argilas

Souza *et. al.*, (2011) utilizou quatro diferentes argilas pilarizadas como catalisadores em fase heterogênea para a isomerização do óxido de estireno visando propor a uma tecnologia limpa. A substituição de catalisadores homogêneos por catalisadores heterogêneos tem sido incentivada por estar de acordo com os princípios da Química Verde facilidade de manipulação, menor geração de resíduos e menos tóxicos e possibilidade de reaproveitamento do catalisador, dentre outros. As argilas foram pilarizadas nas seguintes condições  $450^\circ\text{C}$  por 150 min. As argilas pilarizadas com Fe e intercaladas com Al foram mais eficientes na reação de isomerização, obtendo 97% de rendimento bruto da reação.

As argilas pilarizadas foram amplamente utilizadas em diversas aplicações, em especial na adsorção e catálise. Assim, o interesse em pesquisas sobre esta família de sólidos tem aumentou consideravelmente. Estes sólidos são obtidas a partir da argila esmectita minerais, com o seguinte procedimento em três etapas de síntese: a) polimerização de um cátion polivalentes (tais como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , entre outros), levando a policátions; b) intercalação) destes policátions no espaço interlamelar da argila esmectita, envolvendo a substituição dos recursos naturais sortivo carga compensadores; e c) calcinação a temperaturas moderadas. O último passo é necessário porque os sólidos obtidos após o segundo, normalmente chamados argilas intercaladas, são metaestáveis, como o policátions si. Calcinação transforma os policátions em fases estáveis oxi-hidróxido de pilares com o nome, os sólidos obtidos, assim sendo chamado de argilas pilarizadas (GIL *et. al.*, 2010).

Bertella *et. al.*, (2009) testou soluções pilarizantes concentradas, variando a relação argila/água e utilizou maiores quantidades de argila a fim de aumentar a escala de pilarização para um processo industrial. Utilizaram duas argilas pilarizadas do mesmo tipo, uma com calcinação e outra sem calcinação. A argila é do tipo A (montmorillonita) cedida pela Empresa Colorminas Colorificio e Mineração S/A. Foram realizadas 6 pilarizações com oligômeros de Al, onde variou a concentração

dos reagente, a relação argila/H<sub>2</sub>O e a quantidade de argila respectivamente 1-(0,2mol/L - 1g/100mL - 3g); 2-(0,6mol/L - 1g/10mL - 10g); 3-(1mol/L - 1g/10mL - 15g); 4-(1,5mol/L - 0g/100mL - 0g); 5-(0,6mol/L - 1g/50mL - 10g); 6-(0,6mol/L - 1g/100mL - 10g). A preparação das argilas pilarizadas consiste basicamente em três etapas: (a) Preparação da solução pilarizante. (b) Tratamento da argila com a solução pilarizante. (c) Calcinação do material obtido. A solução pilarizante foi preparada na razão de OH/Al=2 e 15meq Al/g de argila, onde foi misturada a uma solução contendo argila e de água deionizada e agitada por 2 horas, depois a solução foi filtração a vácuo, seco a 80°C e calcinação a 450°C. Ao analisar os resultados, percebeu que ao pilarizar as amostras utilizando uma maior quantidade de água por grama de argila, ou seja, uma maior diluição é obtida maiores valores de área superficial, sendo que a pilarização de número 6, a qual utiliza a relação de 1g/100mL e concentração moderada do agente pilarizante (0,6mol/L) apresentou melhores resultados do que o método tradicional de pilarização

### **c) Impregnação**

As bases teóricas da preparação dos catalisadores vêm sendo estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje uma ciência. A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado (FIGUEIREDO *et. al.*, 1989). Sabe-se que um catalisador mássico é aquele no qual todo volume é a fase ativa, ou seja, não há diferença entre a natureza química da superfície e o interior do sólido. Já o catalisador suportado é aquele em que a fase ativa é dispersa sobre um material usualmente inerte e poroso. A caracterização dos catalisadores é uma questão de interesse muito atual, uma vez que podem proporcionar uma melhor compreensão dos aspectos fundamentais dos fenômenos catalíticos e ajudando, assim, no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes (FEITOSA, 2012).

A maioria dos catalisadores pode atuar como um suporte estrutural ou não, como no caso da alumina e da sílica, que podem atuar como um suporte ou não dependendo da aplicação (SCROCCARO, 2009).

Existem dois tipos de processos, conhecidos como método de precipitação e método de impregnação, que são usados na fabricação dos catalisadores. O primeiro método envolve um estágio inicial de mistura de duas ou mais soluções ou

suspensões, causando a precipitação e em seguida pelo processo de filtração, lavagem, secagem, conformação e aquecimento do material. Altas temperaturas podem ser aplicadas para prover a homogeneização e a formação dos compostos pela difusão térmica e a reação no estado sólido, mas esse processo usualmente causa um grau indesejado de sinterização (processo em que duas ou mais partículas sólidas se aglutinam pelo efeito do aquecimento a uma temperatura inferior à de fusão, mas suficientemente alta para possibilitar a difusão dos átomos das duas redes cristalinas) e consequente perda de área de superfície (REGALBUTO, 2007).

A etapa de impregnação tem um forte impacto sobre a qualidade final do catalisador, o que depende do método de impregnação específico, do material a ser impregnado, das propriedades das partículas, da natureza das substâncias ativas, e as condições de secagem. A impregnação é um método mais fácil no processo de fabricação de um catalisador. O suporte poroso ativado, por secagem e desidratação é colocado em contato com uma solução, usualmente aquosa, de um ou mais compostos metálicos. Após secagem o material é calcinado para oxidação do heteropoliácidos no suporte ou reativado para ser utilizado novamente (FEITOSA, 2012).

As técnicas de impregnação requerem um equipamento de dimensões menores, pois os processos de filtração e lavagem não são necessários. O alto carregamento do catalisador com substâncias ativas é obtido com maior facilidade no processo de precipitação do que no de impregnação. Como descrito anteriormente, a fabricação de catalisadores através do processo de impregnação compreende duas etapas principais, ou seja, a impregnação propriamente dita, e a subsequente secagem, eventualmente seguida de calcinação ou redução, em que o metal é transformado em suas formas ativas. (REGALBUTO, 2007).

O suporte catalítico, geralmente, é inativo cataliticamente (como o ALPO, MCM – 41, argila, etc.) e necessita da inserção de uma fase ativa para que possam ser aplicados como catalisadores (ZHU *et. al.*, 1996). Os métodos mais frequentemente usados na deposição do componente ativo sobre a superfície de um suporte são a impregnação, troca iônica, dispersão física, deposição-precipitação, co-precipitação, entre outros (REDDY *et. al.*, 2006; GALVÃO *et. al.*, 2011). A dispersão física é um processo 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 (SUPLES *et. al.*, 2004). Para inserção do metal será utilizado o método de dispersão física para impregnação do metal.

#### **2.4.1.5 Principais usos das argilas Bentoníticas**

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a Antiguidade para à fabricação de objetos cerâmicos e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas, como adsorção em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, recuperação de óleos isolantes e automotivos, remoção de fenol e de corantes em efluentes. São também utilizadas na remediação de solos, impermeabilização de aterros sanitários, ajustamento das propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, além de carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos, fármacos e como suportes para catalisadores. As argilas bentoníticas quando ativadas são amplamente utilizadas no refino de óleos minerais, vegetais e animais, sendo suas funções desodorizar, desidratar, neutralizar e/ou descolorir (PAULA *et. al.*, 2010).

A bentonita é utilizada em diversas atividades industriais, como é o caso de: lama para perfuração, aglomerante para areia de fundição, aglomerante para alimentos de animais, aglomerante e substrato para pesticidas e remédios, aglomerante para pelotização de minério de ferro, liners minerais em aterros e lagoas, espessantes para paredes diafragma, e floculantes (WAEKENS, 2010).

As bentonitas sódicas, ou policatiônicas quando transformadas em sódicas pelo tratamento com carbonato de sódio, incham na presença de água, aumentando várias vezes seu volume inicial, sendo utilizadas no preparo de fluidos de perfuração devido às excelentes propriedades coloidais e tixotrópicas (fluido que muda sua viscosidade com uma agitação ou mudança de temperatura). As bentonitas melhoram as propriedades dos fluidos durante a operação de perfuração de poços, desempenhando uma ou várias das seguintes funções: aumentar a capacidade de limpeza do poço, reduzir as infiltrações nas formações permeáveis, formar uma membrana de baixa permeabilidade ("filtercake"), promover a estabilidade das paredes do poço e evitar ou superar perdas de circulação. Os fluidos de perfuração são indispensáveis às atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais, como: suspensão e remoção dos detritos gerados

durante a perfuração, resfriar e limpar a broca, controle de pressão, estabilização das formações, lubrificação e resfriamento da broca, entre outras (BATISTA, 2009).

Bentonitas cálcica e sódica podem ser usadas como adsorventes de Cu (II), removendo-o de soluções ou águas provenientes de indústrias, onde esse metal seja um agente poluente (SCHWANKE *et. al.*, 2008).

As argilas, por serem um material natural e considerado barato, estão sendo muito estudadas como adsorventes alternativos ao carvão ativo na remoção de corantes em efluentes. São filossilicatos hidratados que, devido ao fenômeno de substituição isomórfica na sua estrutura cristalina lamelar, por exemplo, de  $\text{Si}^{+4}$  por  $\text{Al}^{+3}$ , apresentam cátions trocáveis entre as lâminas e por isto possuem alta capacidade de troca catiônica (CTC) (ROSSETTO, 2009).

Devido às suas propriedades catalíticas e adsorptivas, as argilas bentoníticas ativadas são empregadas industrialmente como catalisadores, suportes catalíticos e adsorventes. O uso mais importante desse material é na purificação, descoloramento e estabilização de óleos vegetais. A capacidade adsorptiva desses materiais é aumentada significativamente por tratamento com ácidos fortes. Os ácidos geralmente utilizados são o sulfúrico e o clorídrico. O ataque ácido modifica a estrutura dos materiais argilosos, promovendo uma dissolução parcial da argila e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por  $\text{H}^+$ , seguida pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas, e subsequente lixiviação dos cátions estruturais (FOLETTO *et. al.*, 2001).

Segundo estudo de Foletto (2000), o tratamento ácido em argila removeu os cátions trocáveis ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) e se observou uma importante redução dos cátions que formam a parte da estrutura a nível octaédrico, como o alumínio, ferro e magnésio. A permanência de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  nas amostras ativadas é devida à presença de impurezas, principalmente o feldspato, que é insolúvel em soluções ácidas e que contém esses cátions. A razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentou com o tratamento de ambas as bentonitas, indicando que existe por um lado um aumento de silício, e por outro uma extração de alumínio da estrutura (FOLETTO, 2000).

Há interesse em utilizar reagentes e catalisadores suportados em sistemas químicos heterogêneos para tornar mais simples a purificação dos produtos da reação: o reagente gasto ou o catalisador é simplesmente separado por filtração. Geralmente o suporte é montmorilonita ativada por ácido, por fornecer áreas específicas elevadas. Exemplos de materiais depositados nesse suporte para

catalisadores comerciais: filmes de sais inorgânicos como nitratos de cobre (nome comercial: "claycop"); de ferro ("clayfen"); cloretos de cobre, magnésio e zinco<sup>31</sup>. A "heterogeneização" do catalisador suportado em montmorilonita, de modo geral, produziu maior rendimento nas reações químicas, maior especificidade no produto formado e maior seletividade estereoquímica que o sistema homogêneo equivalente (COELHO *et. al.*, 2007).

Seguem alguns dos principais usos industriais das argilas bentoníticas (SILVA *et. al.*, 2008b):

- Aglomerante na preparação da areia de moldagem;
- Agente tixotrópico nas perfurações dos poços de petróleo;
- Cargas inorgânicas para borrachas;
- Clarificação de óleos e bebidas;
- Fabricação de azulejos;
- Impermeabilizante de aterros sanitários;
- Indústria alimentícia animal (componente inerte para rações);
- Obtenção de argilas organofílicas;
- Obtenção de nanocompósitos polímero/argila;
- Pelotização de minérios de ferro;
- *Pet litter* (absorvente de dejetos de animais domésticos);
- Produtos de ação secativa na indústria cosmética;
- Suportes catalíticos;
- Tintas;
- Tratamento de detritos;
- Dentre outros.

#### **2.4.1.6 Argilas Bentoníticas como suporte catalítico**

Os catalisadores suportados consistem de uma fase ativa e uma fase inerte ao processo catalítico, sendo a última um material quimicamente e termicamente estável, como por exemplo, a alumina. Este suporte, ou fase inerte, permite que a fase ativa exista como nano partículas que são resistentes à sinterização (PERGHER *et. al.*, 2005). O processamento de catalisadores suportados em superfícies ativas pode levar

frequentemente, ao surgimento de diferentes tipos de reações químicas decorrentes das interações entre os sítios ativos e o suporte do catalisador.

Figueiredo (1989) relatam que a quantidade relativa dos sítios de Bronsted ou Lewis e suas características ácido/base estão relacionadas com a natureza dos óxidos e grau de hidratação superficial. A superfície de óxidos inorgânicos pode conseqüentemente, ser representada como um ligante multidentado. Este dualismo da superfície reativa pode ser interpretado como inerente à elevada atividade, reconhecido como uma característica determinante nas propriedades de um suporte catalítico. Suportes catalíticos à base de óxidos de zircônio, titânio, cério, alumínio, silício, nióbio e zinco entre outros, são frequentemente usados na síntese do biodiesel. Estes suportes devem possuir as mesmas características observadas nos sistemas catalíticos, tais como: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica.

A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado. Nos catalisadores suportados dispersa-se a fase ativa no suporte por impregnação dos sais precursores. No caso das zeólitas e das argilas esta impregnação é feita por permuta iônica clássica. Os catalisadores suportados após impregnação do agente ativo possuem uma porosidade proveniente do suporte, mas não apresentam o agente ativo na forma final. Os tratamentos térmicos visam obter uma melhor dispersão do agente ativo e são fundamentalmente a calcinação e ativação (FIGUEIREDO *et. al.*, 1989).

Os suportes utilizados têm que ter determinadas características tais como ter boas propriedades mecânicas como a resistência à abrasão, dureza, elevada estabilidade nas condições operatórias de reação e de regeneração, elevada área específica, porosidade adequada (volume poroso, dimensão média dos poros e a sua distribuição e um custo baixo).

Alguns exemplos de suportes são: alumina, sílica, zeólitas, argilas (as argilas podem ser suportadas, por exemplo, com óxido de zinco), carvões ativados, etc.

Segundo Silva (2008b) as argilas naturais possuem uma baixa capacidade para reações catalíticas em meios polares ou não-polares. As propriedades estruturais destes materiais podem ser modificadas por métodos de ativação para produzir catalisadores com alta acidez, alta área específica, alta porosidade e termicamente

estáveis. A ativação ácida de minerais argilosos é um dos métodos propostos mais efetivos para produzir materiais ativos para adsorção e catálise.

Tais tratamentos causam a troca iônica dos cátions interlamelares ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) por  $\text{H}^+$  e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como  $\text{Al}^{3+}$  das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos  $\text{SiO}_4$  intactos.

Recentemente houve um ressurgimento no interesse em utilizar reagentes e catalisadores suportados em sistemas químicos heterogêneos para tornar mais simples a purificação dos produtos da reação: o reagente gasto ou o catalisador é simplesmente separado por filtração. Geralmente o suporte é bentonita ativada por ácido, por fornecer áreas específicas elevadas (COELHO *et. al.*, 2007).

As argilas ativadas com ácido têm encontrado aplicações, em particular, nos processos industriais como a alquilação de fenóis, polimerização de hidrocarbonetos não saturados, clarificação de óleos comestíveis e produção de papel para cópias xérox. As argilas ativadas têm atraído atenção como catalisadores para uma variedade de reações ácidas. O comportamento físico-químico dos minerais argilosos tem sido estudado devido à sua relação com adsorvente e/ou propriedades catalíticas. Este comportamento é governado pela extensão e natureza da superfície externa, que pode ser modificada por tratamentos químicos e térmicos, os quais aumentam a atividade catalítica e adsorvente de minerais argilosos, mas tratamentos muito fortes diminuem esta atividade. O tratamento ácido da montmorilonita tem a finalidade de aumentar a mesoporosidade contribuindo para um suporte catalítico efetivo. Assim, é importante compreender como se modificam as propriedades texturais, bem como as propriedades de superfície sob diferentes condições de ativação (BERTELLA *et. al.*, 2010).

A literatura reporta que as argilas pilarizadas e as argilas ácidas são sólidos microporosos, preparados a partir de tratamentos químicos e térmicos em argilas bentoníticas. Tais materiais, bem como as sílico-alumínias e as zeólitas podem ser empregadas como catalisadores em um grande número, de reações que necessitam de sítios ácidos. Na maioria dessas reações, a atividade, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores são em grande parte determinados pela sua acidez, ou seja, pela natureza, número, força e densidade de seus sítios de Brønsted (doadores de prótons) e os de Lewis (aceptores de pares eletrônicos) (COELHO *et. al.*, 2007).

A acidez dos catalisadores é resultante dos sítios de Brønsted e dos sítios de Lewis. Entretanto a acidez nos sólidos não se resume somente às diferenças de natureza dos sítios. Esta é uma noção complexa que necessita considerar outros parâmetros como: a força, a distribuição dos sítios ácidos, sua concentração e o seu meio. Estes diferentes parâmetros são governados por diferentes fatores tais como:

- ✓ A natureza de cátions compensadores;
- ✓ Razão Si/Al da rede;
- ✓ A proporção e a natureza do alumínio fora da rede;
- ✓ A estrutura: ângulos de ligação, comprimento da ligação.

É por isso que a caracterização de acidez é difícil e necessita a utilização de técnicas variadas (métodos físico-químicos, reações modelos, etc.).

Diferentes métodos podem ser empregados para caracterizar a acidez superficial de sólidos, dentre eles temos:

Adsorção de  $\text{NH}_3$ , a fim de tentar quantificar os sítios ácidos;

Espectroscopia na região do infravermelho de amostras das argilas pilarizadas tratadas com  $\text{NH}_3$ , com o objetivo de observar a natureza dos sítios ácidos presentes;

Utilização de uma reação-modelo, no caso a reação de hidroconversão do n-heptano.

Segundo estudos de Coelho, 2007, ele coloca em evidência que: a pilarização (tanto pilares-Al quanto com pilares-Ga) aumenta o número de sítios ácidos em relação às argilas não pilarizadas; as argilas pilarizadas com espécies alumínicas são mais ativas que as mesmas argilas com gálio, sendo no entanto menos seletivas para a produção de isômeros; que o tipo de argila também influencia na atividade e seletividade das argilas pilarizadas; que em comparação com os outros sólidos analisados, as argilas pilarizadas estudadas são geralmente mais ativas e mais seletivas que a sílica-alumina sintética estudada, e menos ativas do que as zeólitas.

#### **2.4.1.6.1 Argilas como suporte catalítico do óxido de Molibidênio**

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos com elevada acidez, tem se mostrado uma ferramenta promissora na reação de esterificação de ácidos graxos para produção de biodiesel demonstrando atividade catalítica frente a essas reações, então Almeida (2010) resolveu investigar os sistemas  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  e

MoO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> sintetizado e investigando suas características e aplicação na esterificação de ácidos graxos. Os óxidos foram testados durante 2 horas a 120, 140 e 160°C e em 1, 2, 4 e 6 horas, a 160°C e proporção molar MeOH:AG de 4:1 e 1% em massa de catalisador, afim de investigar a influência da temperatura e tempo reacional na atividade catalítica, respectivamente. Foi observado que apenas o sistema MoO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> apresentou atividade catalíticas. Observou que à medida que aumenta o tempo reacional, o rendimento em biodiesel aumenta comprovando a atividade catalítica desse sistema. Concluiu que os resultados experimentais demonstram a influência do sistema MoO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> nas reações de esterificação, fato associado ao incremento da acidez provocada pela junção dos óxidos.

#### **2.4.1.7 Alguns estudos realizados no País utilizando Bentonitas como catalisadores Industriais**

O uso de catalisadores heterogêneos tem-se consolidado cada vez mais no meio acadêmico e industrial pela possibilidade do seu reuso e por permitir o uso de diferentes fontes. A busca por fontes de menor custo, como óleo de algodão, e que não concorram com outros seguimentos industriais, como a indústria de alimentos, tornou-se foco atual de diversas pesquisas (SILVA, 2011).

Segundo Guerra 2006, Dentre os catalisadores sólidos ácidos já testados para alquilação de benzeno estão as zeólitas, as argilas pilarizadas, os heteropoliácidos e a zircônia sulfatada, entre outros. No entanto, estes novos catalisadores não foram testados industrialmente. As argilas pilarizadas com Al-Ce e Al-Ce-Ga-Mg estão entre as que apresentaram as melhores onversões de olefinas (100%), com uma seletividade a produtos monoalquilados de cadeia linear de 94-98%, além de um tempo de vida útil de até 240 horas para uma relação benzeno/olefina de 15 (PEREGO *et. al.*, 2002).

Guarino (1999) estudou a preparação e a caracterização de argilas brasileiras naturais modificadas por tratamento com ácidos minerais (ácido sulfúrico e ácido clorídrico) e intercaladas com soluções aquosas dos cátions Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup> e Hf<sup>4+</sup>, bem como o comportamento catalítico face à reação de alquilação de benzeno com olefina C12 (1-dodeceno). A argila intercalada com Zr apresentou características texturais de material microporoso e menor seletividade para a formação de monoalquilbenzenos, enquanto a argila intercalada com Al, mesoporosa, foi a que

apresentou a maior atividade e seletividade para a formação de monoalquilbenzenos. A baixa seletividade para a monoalquilação observada deve ter sido causada pela natureza microporosa do catalisador intercalado com  $Zr^{4+}$ .

Belkhadem (2006), utilizaram argila natural, de 96 meq/100g, tratada com ácido sulfúrico para eliminação de  $CO_3$ , intecalaram com soluções contendo  $Al^{3+}$  com  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$  ou  $Cr^{3+}$  e pilarizaram a 773 K. Os autores observaram que a amostra mais ativa na reação de alquilação de benzeno com cloreto de benzila foi aquela que continha Al-Fe. No entanto, a amostra que apresentou maior acidez foi a amostra que continha Al-Ti. A ausência da correlação entre acidez e atividade foi atribuída à iniciação da reação de oxidação do cloreto de benzila pelo Fe.

*[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]*

*[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]*

---

## **CAPÍTULO 3**

# **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### 3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Materiais argilosos

Para o desenvolvimento dessa pesquisa foi fornecido pela BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., o material argiloso denominado pela empresa de BENTOGEL – CUSTON, esses materiais encontravam-se nas formas natura (Tabela 3.1), os demais acidificados, pilarizados e impregnados foram preparados em laboratório.

Para realizar a ativação ácida das argilas será utilizada a metodologia desenvolvida por Rodrigues (2006), na Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

A pilarização da argila foi obtida segundo a metodologia desenvolvida no laboratório de Química de compostos de coordenação e Química de superfície (LCCQS) da Universidade Federal da Paraíba – UFPB.

A impregnação da argila com  $\text{MoO}_3$  foi realizada por um processo de dispersão física utilizando a metodologia adotada por SILVA (2011) desenvolvida no LABCAB - Laboratório de Biocombustíveis e Catálise da Universidade Federal de Campina Grande - UFCG.

Logo, os materiais argilosos que foram utilizados para a síntese de biodiesel nessa tese serão:

**Tabela 3.1:** Argilas fornecidas pela BENTONISA e preparadas em laboratório.

AMOSTRAS	TIPO ARGILAS	ORIGEM
BCN	BENTOGEL CUSTON "In natura"	Fornecida pela BENTONISA
BCA	BENTOGEL CUSTON "Ácida"	Preparada em laboratório UFCG
BCP	BENTOGEL CUSTON "Pilarizada"	Preparada em laboratório UFCG
BCN- $\text{MoO}_3$	BENTOGEL CUSTON in natura Impreganada com $\text{MoO}_3$	Preparada em laboratório UFCG
BCA- $\text{MoO}_3$	BENTOGEL CUSTON Ácida Impreganada com $\text{MoO}_3$	Preparada em laboratório UFCG
BCP- $\text{MoO}_3$	BENTOGEL CUSTON Pilarizada Impreganada com $\text{MoO}_3$	Preparada em laboratório UFCG

### 3.1.2 Reagentes

#### 3.1.2.1 Pilarização da argila

Para a solução pilarizante, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) contendo traços de: Amônio ( $\text{NH}_4$ ), Potássio (K), Alcalinos e Alcalinos terrosos (Na), Sulfato ( $\text{SO}_4$ ), Metais pesados (como Pb), Arsênio (As) e Ferro (Fe) (Vetec, P.A. 99,5%);
- Hidróxido de sódio (NaOH) contendo traços de: Carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), Cloreto (Cl), Compostos nitrogenados (N), Fosfato ( $\text{PO}_4$ ), Sulfato ( $\text{SO}_4$ ), Precipitados  $\text{NH}_4\text{OH}$ , Metais pesados: Chumbo (Pb), Ferro (Fe), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Potássio (K) (Isofar, P.A. 97%).

#### 3.1.2.2 Impregnação do metal na argila

Para a dispersão do metal foi utilizado o seguinte reagente:

- Molibdato de Amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) P. A. 98%, contendo traços de: Cloreto (Cl), Compostos nitrogenados (N), Fosfato ( $\text{PO}_4$ ), Sulfato ( $\text{SO}_4$ ), Metal pesado (Pb), Magnésio e outros alcalinos terrosos.

#### 3.1.2.3 Síntese do Biodiesel

Para a síntese do biodiesel foram utilizadas as seguintes oleaginosas:

- Óleo de soja comercial (Soya<sup>®</sup>);
- Óleo de algodão comercial (Caçarola<sup>®</sup>);

Para a síntese do biodiesel foram utilizados os seguintes reagentes:

- Álcool etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) contendo traços de: acetona, álcool isopropílico, ácido e base titulável e metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) (Alphatec, P. A. 95%).

### 3.2 Métodos

O estudo será dividido em 4 etapas:

## **ETAPA 1- Caracterização dos Materiais Argilosos**

Foram utilizadas inicialmente argilas bentoníticas denominadas BENTOGEL CUSTON, esta se encontra na forma (*in natura*). As mesmas serão caracterizadas físico-quimicamente por meio dos seguintes métodos:

### **a) Difração de Raio-X (DRX)**

De forma geral, mediante a difração de raio-X é possível identificar o material cristalino e determinar variações da distância interlamelar dos argilominerais. Esta técnica foi utilizada para a identificação de fases cristalinas do material. O equipamento que será utilizado é difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 6000, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  (30kV e 15mA) numa varredura de  $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  com passo de  $0,02^\circ/\text{s}$  numa região de  $2\theta$  de 0 a  $80^\circ$ . As curvas de difração de raio-X serão comparadas com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Pretende-se realizar essa análise no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **b) Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)**

De forma geral, esta técnica foi utilizada para a identificação quantitativa da composição química do material. O aparelho utilizado será um espectrômetro de energia dispersiva de raio-X da marca Shimadzu, modelo EDX-720. Pretende-se realizar essa análise no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

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

De forma geral, esta técnica foi utilizada para a identificação da morfologia do material. O aparelho utilizado que será utilizado é um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. Será utilizado ouro no recobrimento da amostra. Pretende-se realizar essa análise no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### **d) Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)**

De forma geral, esta técnica foi utilizada para a identificação qualitativa da composição química do material. O aparelho utilizado será um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30, ou seja, o mesmo equipamento realizado para análise do MEV. Pretende-se realizar essa análise no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

#### **e) Área Superficial (MÉTODO BET)**

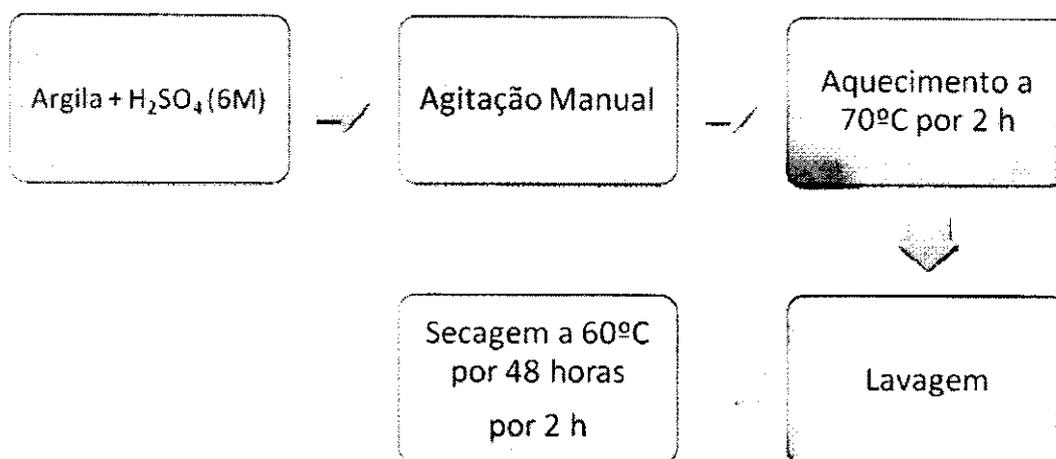
De forma geral, esta técnica foi utilizada neste trabalho para a identificação da área superficial das argilas, estas serão determinadas por fisissorção de N<sub>2</sub>. O aparelho utilizado será um equipamento Tristar modelo 2000 da Micromeritics. Pretende-se realizar essa análise no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **ETAPA 2- Tratamentos Químicos Realizados nas Argilas e Caracterizações**

Visando posteriormente realizar tratamentos químicos para potencializar suas propriedades catalíticas das argilas bentoníticas (BENTOGEL CUSTON), pretende-se realizar 3 tipos de tratamentos químicos nas argilas em estudo, conforme segue:

#### ***1º Tratamento: Acidificação***

Para realizar a ativação ácida das argilas foi utilizada a metodologia desenvolvida por Rodrigues (2006), na qual consiste em submeter à argila a um tratamento com uma solução preparada de ácido sulfúrico 6 M a uma temperatura de 70°C durante 2 horas, após esse período a mesma é filtrada à vácuo e lavada com água destilada para controle o pH. Em seguida o material foi seco em estufa à uma temperatura de 60°C por 48 horas, (Figura 3.1)

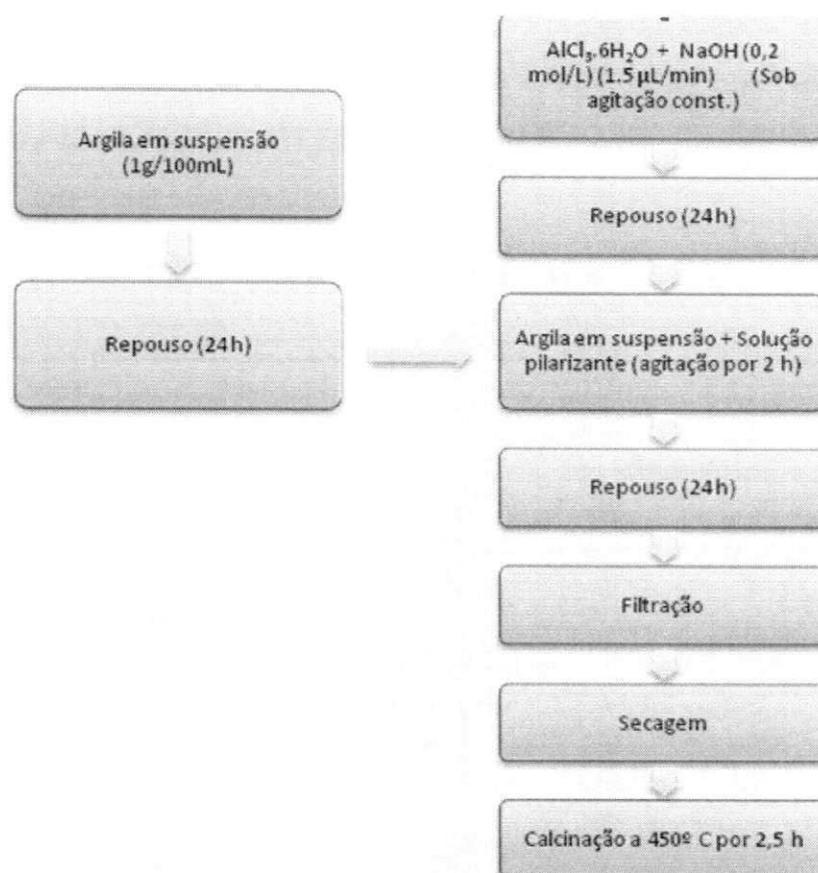
**Figura 3.1:** Fluxograma do processo de acidificação.

Todo o material acidificado foi caracterizado físico-quimicamente por meio das técnicas de DRX, EDX, MEV, EDS, e BET.

## **2º Tratamento: Pilarização**

O processo de pilarização foi realizado com as argilas em estudo consistirá na intercalação de complexo pilarizante na região interlamelar das argilas. A metodologia utilizada seguirá as etapas da desenvolvida pelo Laboratório de Compostos de Coordenação e Química – UFPB (2009) que consta basicamente de: preparação da solução pilarizante composta por 0,2 M de cloreto de alumínio (AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) e 0,2 M de hidróxido de sódio (NaOH), em seguida, a mesma é submetida a agitação com uma solução de água deionizada e argila para que ocorra o processo de intercalação. Logo após, a argila foi filtrada, seca por 24 horas na estufa a temperatura 70°C e por fim calcinada para formação e estabilização dos pilares, (Figura 3.2).

**Figura 3.2:** Fluxograma do processo de pilarização da argila

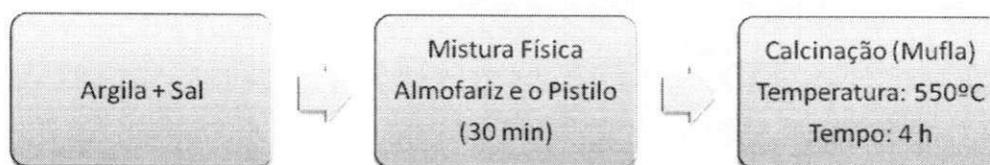


Todo o material pilarizado foi caracterizado físico-quimicamente por meio das técnicas de DRX, EDX, MEV, EDS, e BET.

### **3º Tratamento: Impregnação**

A impregnação dos catalisadores foi realizada através do método desenvolvido pelos pesquisadores do LABCAB/UFCG, Silva (2011), onde foi realizada uma dispersão física que consiste na mistura mecânica da fase ativa (metal) com o suporte (argila), seguido de tratamento térmico (calcinação) para a distribuição do metal sobre a superfície do suporte. As argilas foram impregnadas utilizando 5% de molibdênio. Com auxílio do almofariz e o pistilo foi realizada a mistura física da argila com o sal de molibdênio por 30 minutos. Em seguida, todo o material foi calcinado em uma mufla a uma temperatura de 550°C durante 4 horas, (Figura 3.3).

**Figura 3.3:** Fluxograma do processo de impregnação na argila.



Todo o material impregnado foi caracterizado físico-quimicamente por meio das técnicas de DRX, EDX, MEV, EDS, e BET.

### **ETAPA 3- Síntese do biodiesel**

Para síntese do biodiesel foram testados dois sistemas diferentes, baseado em trabalhos realizados por alguns pesquisadores na literatura (SILVA 2008b, SILVA 2011 & MARINHO 2012) para produção de biodiesel, a fim de avaliar a eficiência de cada catalisador em cada equipamento. Os sistemas serão:

- ✓ S1- Reator Batelada com Pressão Autógena;
- ✓ S2- Reator Batelada com alta Pressão.

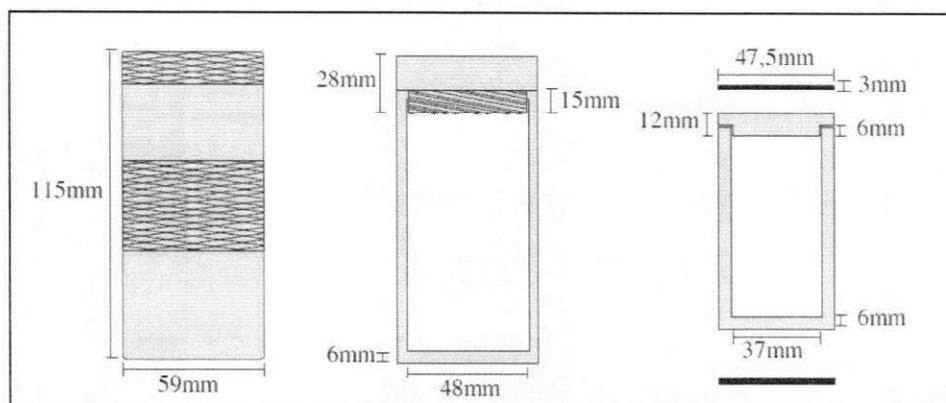
As condições reacionais utilizadas nesse trabalho foram baseadas nos estudos realizados por Silva (2008b): Temperatura de 200°C, 4 horas de reação, com razão molar de 1:12 e 5% de catalisador envolvido na reação transesterificação de óleo de soja e de algodão.

#### **a) SISTEMA 1 (S1) – REATOR BATELADA COM PRESSÃO AUTÓGENA**

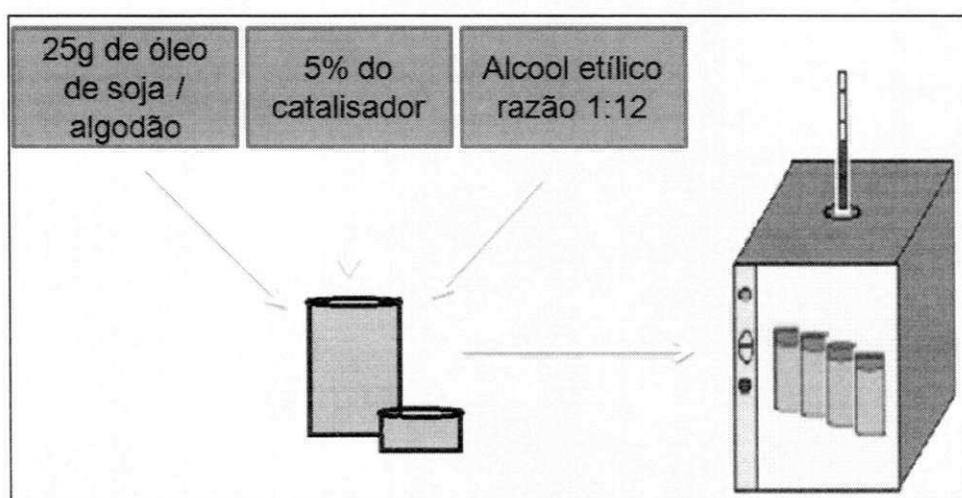
A síntese do biodiesel utilizando o sistema um foi baseada em trabalhos realizados por pesquisadores do LABCAB/UFCG (SILVA, 2011 & MARINHO 2012).

O sistema (S1) consta de um reator de politetrafluoretileno encamisados por uma peça inox (Figura 3.4) onde não possui agitação mecânica.

**Figura 3.4:** Esquema ilustrativo do S1 (a) Detalhe do reator; (b) Detalhe do processo.



(a)



(b)

Para esse estudo foi utilizadas as seguintes quantidades:

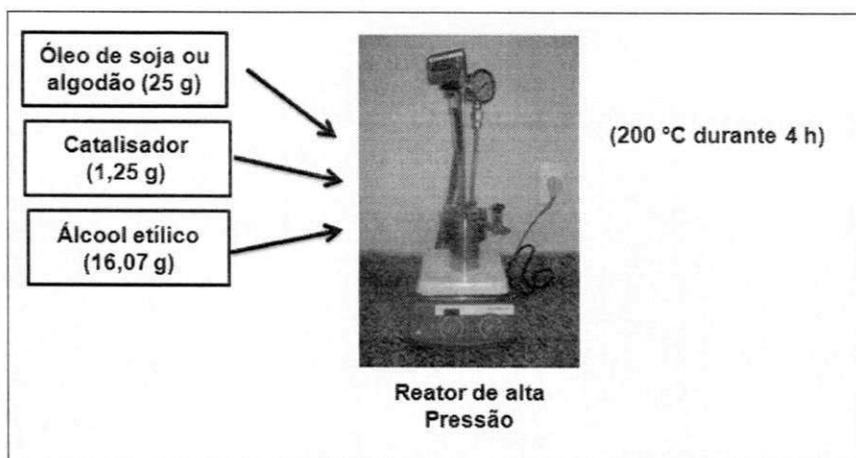
- 25 g de óleo de soja/algodão;
- 5% de catalisador referente à massa do óleo vegetal;
- Álcool etílico na razão de 1:12 referente a massa do óleo vegetal.

Os componentes foram colocados nas autoclaves e levado a estufa a 200°C, durante 4 horas. Após esse tempo, as amostras foram retiradas da estufa, resfriadas, lavadas com água deionizada (70°C ou 80°C) em um funil de separação para a remoção de sabão ou outros componentes remanescentes ao biodiesel. As amostras foram secas a 110°C num recipiente de vidro por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água. Depois foram armazenadas e guardadas em um local sem umidade e luminosidade para efetuar as devidas caracterizações.

## b) SISTEMA 2 (S2) - REATOR BATELADA COM ALTA PRESSÃO

O reator batelada com alta pressão (Figura 3.5) possui autoclave e aquecimento convencional. Foi utilizado o reator visando acompanhar o desempenho dos catalisadores argilosos quando submetidos a sistemas de produção de biodiesel diferenciados.

**Figura 3.5:** Esquema ilustrativo do S2.



Fonte: UFCG

A mistura (óleo, álcool e catalisador) foram acondicionados em um reator com alta pressão (aço 316 L, modelo ZHM-50MI). Essa mistura foi mantida a uma mesma condição de síntese do sistema S<sub>1</sub> sob agitação de 666 rpm, temperatura de 200°C, pressão de 10 kg.f/cm<sup>2</sup> e por 4 horas. Decorrido o tempo de reação, o produto foi resfriado, separado e lavado de acordo com o procedimento utilizado pelo sistema S<sub>1</sub>.

### ETAPA 4- Caracterização do Óleo e dos Biodieseis Obtidos

As propriedades físico-químicas dos óleos e dos biodieseis obtidos através dos 2 sistemas de produção (detalhados anteriormente) foram determinadas de acordo com a resolução ANP N° 07, de 19/03/2008. Dentre elas destaca-se as seguintes técnicas:

### a) Viscosidade Cinemática

As análises de viscosidade cinemática dos óleos de soja e algodão das amostras do biodiesel utilizando catalisadores argilosos foram realizadas no equipamento Viscosímetro Cinemático CT 2000 – Cannon (Figura 3.6), composto de três tubos capilares de diferentes fatores mergulhados em banho com água termostaticada (temperatura controlada). A análise foi realizada a uma temperatura de 40°C, onde 9 mL de cada amostra do biodiesel produzido foi colocada no tubo 100 com uma pipeta eletrônica, deixando-se que a mesma atinja a temperatura do banho (40°C) por aproximadamente 10 minutos, depois marca-se o tempo de escoamento e calcula-se através da equação 1 a viscosidade, usando o fator do tubo 100. Foram realizadas duplicatas de cada amostra, onde foi determinada a média.

A viscosidade cinemática foi determinada utilizando a Equação 1.

$$V = t.60^3.R \quad (1)$$

Onde:

V: Viscosidade Cinemática

t: tempo

R: Fator

**Figura 3.6:** Viscosímetro Cinemático CT 2000 – Cannon.



Fonte: UFPB

As análises de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Química e Biomassa (LQB) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### **b) Cromatografia Gasosa**

Nas análises por cromatografia gasosa, foi empregado o instrumento VARIAN 450 GC (Figura 3.7) equipado com um sistema de injeção capilar operando a 100°C, volume de amostra de 1 µL. Foi utilizado uma coluna capilar apolar VF-1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura.

As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

**Figura 3.7:** Cromatógrafo Gasoso (VARIAN 450 GC).



Fonte: UFPB

---

## **CAPÍTULO 4**

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados estão divididos em 3 etapas:

**ETAPA 1.** Caracterização das argilas: “in natura” e tratadas (ácida e pilarizada);

**ETAPA 2.** Caracterização das argilas impregnadas com  $\text{MoO}_3$ ;

**ETAPA 3.** Caracterização do óleo e dos Biodieseis obtidos (Testes catalíticos).

### 4.1 ETAPA 1 – CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

#### 4.1.1- CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos a partir da caracterização físico-química das argilas BENTOGEL CUSTON “in natura” (BCN), Ácida (BCA) e Pilarizada (BCP). Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

**Tabela 4.1:** Resultados das Caracterizações Físico-químicas das argilas bentoníticas BCN, BCA e BCP.

Testes/ Argilas	BCN	BCA	BCP
Teor de Umidade (%)	8,8	3,8	0,5
Teor de Areia (%)	0,2	0,1	0,1
Densidade Aparente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,0	0,91	0,96
Análise Granulométrica (% retida #200)	0,16	0,08	0,06
pH	9,4	3,0	7,5

**Legenda:** BCN (Bentogel Custon Natutal); BCA (Bentogel Custon Ácida) e BCP (Bentogel Custon Pilarizada)

Analisando os resultados obtidos para a caracterização físico-química das argilas em estudo, foi possível observar que com relação ao teor de umidade, a amostra BCN possui um teor maior (8,8%) que as demais. A argila BCP apresentou um menor teor de umidade (0,5%). O teor de umidade é um parâmetro que

demonstra a quantidade de água livre que está presente na estrutura da amostra, este fator poderá influenciar significativamente em algumas aplicações, como por exemplo, na produção de biodiesel, pois se houver água presente na reação poderá ocorrer à formação de sabão paralelamente a conversão do óleo em ésteres será prejudicada, além de gerar dificuldades na purificação, na formação de emulsão e perdas de rendimento (SCHUCHARDT *et. al.*, 1998). Logo, o material que tiver uma menor quantidade de água (BCP) em sua estrutura será o mais indicado para ser utilizado como catalisador na reação de transesterificação para produção do biodiesel.

Com relação aos teores de areia foi possível observar que todas as argilas apresentaram teores de areia baixos ou desprezíveis, isso ressalta a qualidade das bentonitas da Paraíba. Observa-se também que as amostras tratadas apresentaram uma redução de 50% do teor de areia, significando que os processos de tratamentos químicos podem remover uma quantidade do quartzo (BATISTA *et. al.*, 2009), que é um mineral considerado contaminante da estrutura da argila. Espera-se que as amostras BCA e BCP apresentem melhor desempenho do que BCN.

Os valores da densidade aparente obtidos para as argilas em estudo mostraram que estas tiveram resultados semelhantes, próximos de  $1 \text{ g/cm}^3$ , ou seja, mesmo submetidos a tratamentos químicos a densidade aparente é uma propriedade que praticamente não sofre alterações significativas.

Para os resultados obtidos para análise granulométrica (ABNT nº 200 – abertura  $0,075 \mu\text{m}$ ) apresentados na Tabela 4.1 os resultados variaram de 0,06% para 0,16%. Dentre as argilas estudadas destaca-se a argila BCP como sendo a que apresentou um menor teor de resíduo em peneira. Verificou-se ainda que nesse estudo que as amostras BCN, BCA e BCP apresentaram comportamentos similares, por terem mais de 90% de material passante na malha #200 mesh. Logo, essas argilas em estudo encontraram-se na granulometria adequada (literatura) para serem trabalhadas em escala de laboratório, bem como, para serem comercializadas pelas indústrias. Pois, este é um parâmetro considerado bastante importante para diversas aplicações industriais das argilas bentoníticas, já que o padrão exigido para compra ou venda desses materiais pelas empresas é que este seja passante 90 - 100% das suas partículas na peneira ABNT nº 200. Logo, as amostras em estudo estão aprovadas para tal finalidade.

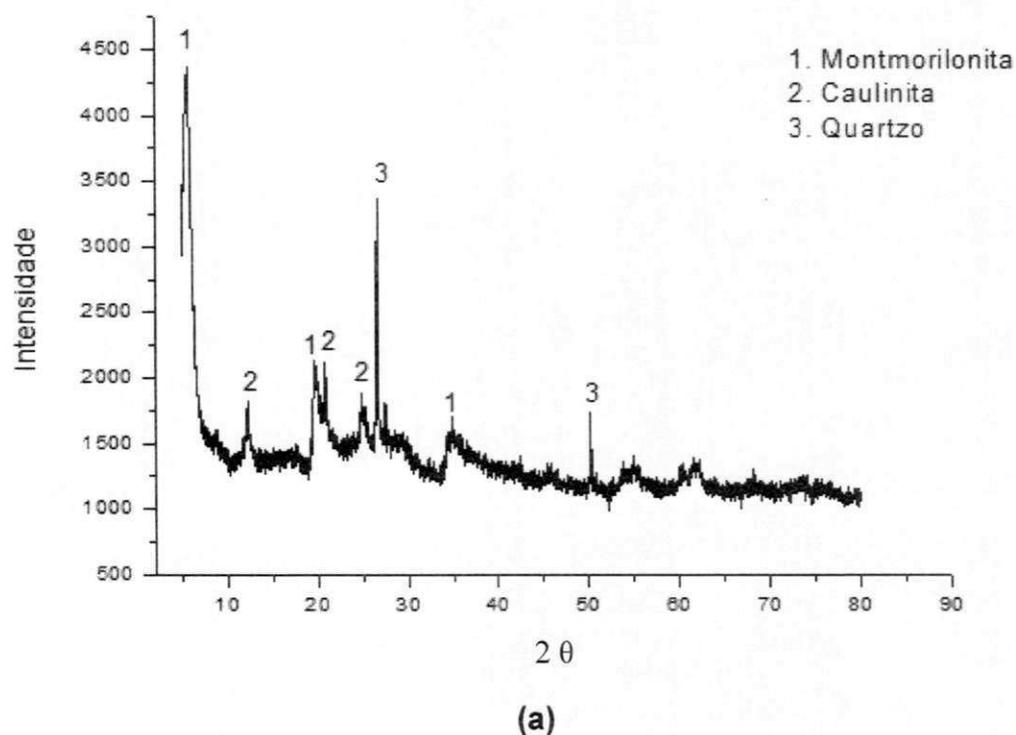
Com base nos resultados de pH das argilas em estudo, observa-se que houve uma variação entre 3,0 e 9,4 sendo a argila BCN foi a mais básica (9,4), e a amostra BCA foi a mais ácida por ter sido submetida a um processo de acidificação (3,0) na etapa de produção da mesma, logo todas as amostras tem potencialidade para serem utilizadas em diversas aplicações, como por exemplo, como catalisadores na produção do biodiesel, pois poderiam atuar como catalisadores heterogênea via transesterificação para produzir o biodiesel (SILVA, 2009).

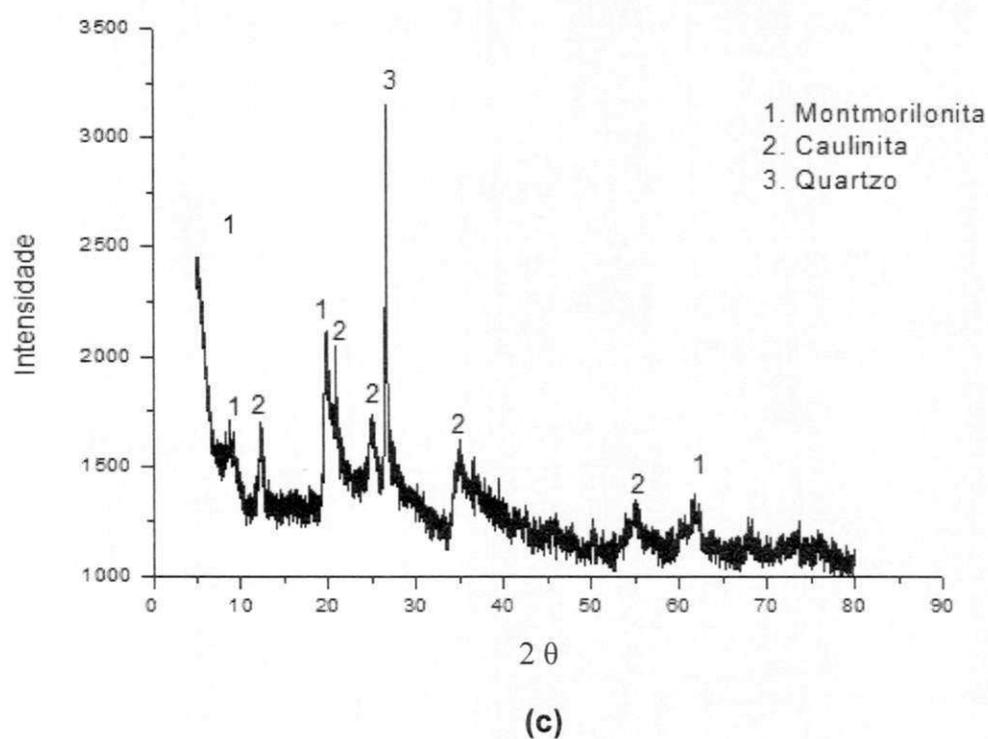
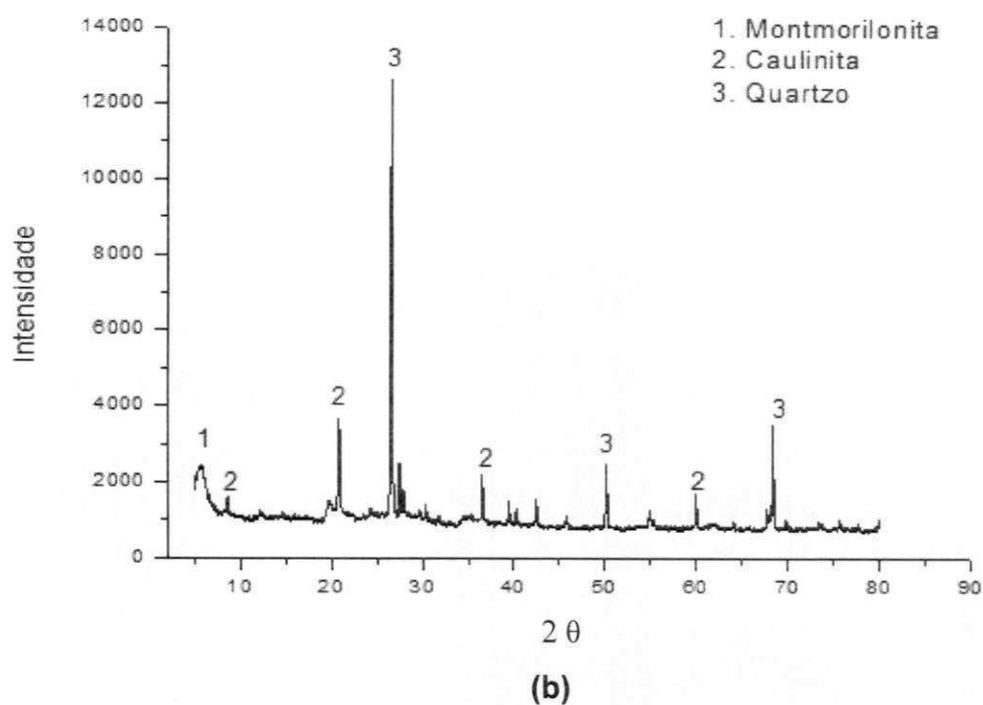
#### 4.1.2 Difração de Raio X

A caracterização das amostras por difração de raios X visou verificar a existência de minerais acessórios, bem como a identificação de argilominerais presentes no material.

As curvas de difração de raio X das argilas na forma “in natura”, ácida e pilarizada estão apresentadas na Figura 4.1.

**Figura 4.1:** Curvas de difração de raios X das argilas nas formas (a) “in natura” (BCN), (b) ácida (BCA) e (c) pilarizada (BCP).





Analisando as curvas de difração de raio X das argilas nas formas “in natura” (BCN), ácida (BCA) e pilarizada (BCP), observou-se que as fases características da montmorilonita, da caulinita ( $2\theta = 12^\circ$  e  $25^\circ$ ) e do quartzo ( $2\theta = 21^\circ$  e  $27^\circ$ ), aparecem para todas as amostras.

Observa-se ainda um decaimento do espaçamento  $d_{(001)}$  na amostra da argila na forma "in natura" (BCN) em relação àquela ativada com grupos ácidos (BCA), tendo passado de 14,53 Å para 13,40 Å. Esse comportamento já era esperado, pois a literatura demonstra que quando um material argiloso é ativado com ácido a sua estrutura cristalina tende a ser parcialmente destruída e com isso ocasiona uma diminuição do espaçamento basal da argila. Por outro lado, o processo de pilarização (BCP) levou a um deslocamento significativo do ângulo  $2\theta$  para o plano acarretando um aumento da distância interlamelar (16,20 Å), comportamento também esperado, pois, a literatura relata que ao introduzirmos cátions de alumínio na estrutura da argila esse processo deve ocasionar a formação de pilares que irão se posicionar entre as lamelas da argila acarretando um significativo aumento do espaçamento basal. Estes pilares deverão se manter após o tratamento em um valor elevado, não sendo inferior a 10 Å após calcinação, o que caracterizaria um colapso na estrutura. SILVA (2011) relata que materiais argilosos tratados quimicamente apresentam melhores propriedades catalíticas.

#### 4.1.3 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os resultados da composição química estão apresentados na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Composição química referente as argilas BCN, BCA e BCP.

Elemento	BCN (%)	BCA (%)	BCP (%)
SiO <sub>2</sub>	53,13	65,03	51,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,15	13,88	29,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,16	8,28	13,47
MgO	2,16	-	-
K <sub>2</sub> O	2,01	1,13	2,00
SO <sub>3</sub>	1,73	8,97	1,58
TiO <sub>2</sub>	1,48	0,93	1,41
CaO	1,05	1,38	-
Outros	0,68	0,09	0,60

Através da Tabela 4.2 foi possível verificar que as amostras BCN, BCA e BCP apresentaram teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  característico de argilas bentoníticas da Paraíba (SILVA, 2008b; SILVA, 2011). Observa-se que os teores óxido de silício e alumínio e ferro são mais elevados do que os demais e perfizeram mais de 75% de cada amostra, sendo estes provavelmente provenientes dos argilominerais e da sílica livre presente nas amostras, estando estes valores coerentes com a literatura (BERTELLA, *et. al.*, 2009). Observa-se ainda que na amostra da argila pilarizada (BCP) houve um aumento do teor de alumínio (29,81%), quando comparada com a argila natural (23,15%), devido o processo pilarização ter sido efetuado utilizando o cloreto de alumínio. Já para a amostra da argila acidificada (BCA) houve uma redução do teor de alumínio (13,88%) e um acréscimo do teor de  $\text{SiO}_2$  (65,03%), quando comparada com a argila natural (53,13 e 51,10%, respectivamente), fato explicado devido, provavelmente, ao severo processo de acidificação o qual a argila foi submetida gerando modificações estruturais na argila (RODRIGUES *et. al.*, 2006).

Para a amostra de bentonita estudada na sua forma natural (BCN) observou-se ainda a presença do óxido de ferro com teores de 14,16%. Estes teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , segundo dados de Santos (1975), são típicos das argilas bentoníticas do município de Boa Vista-PB, e são provavelmente, provenientes do reticulado cristalino dos argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita. Para as amostras de bentonita que passaram por tratamento químico (BCA e BCP) observa-se a ocorrência de uma redução dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Para a amostra acidificada verifica-se uma redução considerável dos teores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8,28%) e para amostra que foi pilarizada uma pequena redução desses teores (13,47%). Estes valores já eram esperados, pois segundo Rodrigues (2006) durante o processo de acidificação da argila ocorre modificações estruturais gerando uma redução representativa do óxido de ferro na amostra.

Apenas a amostra na forma natural (BCN) apresentou a presença do  $\text{MgO}$  (2,16%), as demais (BCA e BCP) não apresentaram, devido o magnésio ser um cátion trocável na argila e após o material ter sido submetido aos tratamentos químicos, o mesmo deve ter sido substituído, não devendo ter influência significativa nas propriedades dessas argilas que serão utilizadas na catálise.

Com relação ao teor de  $\text{K}_2\text{O}$  houve uma variação de 1,13% (BCA), para 2,01% (BCN). Para Guerra, (2007) a presença do K pode interferir no

comportamento reológico de bentonitas, caso o processo de secagem das amostras seja realizado a temperaturas superiores a 60°C. Ressalta-se ainda, que quando isto ocorre, a água interlamelar é expulsa e a argila pode adquirir a estrutura cristalina próxima à da mica muscovita. Sob essa condição, a penetração de água entre as camadas fica dificultada, não sendo possível a dispersão da argila em água. Contudo, a secagem das amostras nesse estudo foi controlada e realizada à temperatura de aproximadamente 60°C de forma a evitar problemas de rehidratação.

A presença do SO<sub>3</sub> nas amostras BCN e BCP deve-se, provavelmente as impurezas presentes no porta-amostra onde a análise foi realizada. Porém, o aumento do teor de SO<sub>3</sub> apresentado pela amostra BCA deve-se ao reagente utilizado no tratamento químico com ácido, que para esse estudo foi ácido sulfúrico.

Quanto aos valores de TiO<sub>2</sub>, verificou-se que os mesmos encontraram-se variando entre 0,93 e 1,48%, não devendo alterar significativamente as propriedades tecnológicas dessas argilas.

Pode-se observar ainda que as amostras apresentaram teores de CaO na faixa de 1,05 - 1,38%. A presença do cálcio em argilas bentoníticas ocorre, geralmente, na forma de cátion trocável e é característico das argilas naturais cálcicas (ou policatiônicas) da Paraíba (SILVA, 2011).

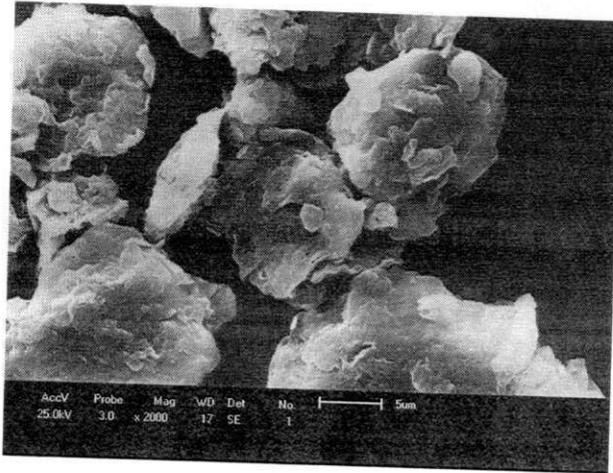
Os demais óxidos situaram-se abaixo de 0,68% para todas as amostras, não devendo ter, também, influência significativa nas propriedades tecnológicas das argilas.

Portanto, o conjunto de resultados mostrado na Tabela 4.2, evidenciou que as amostras apresentam uma composição química típica de bentonitas provenientes de Boa Vista – PB, estando de acordo com estudos realizados por Silva (2011).

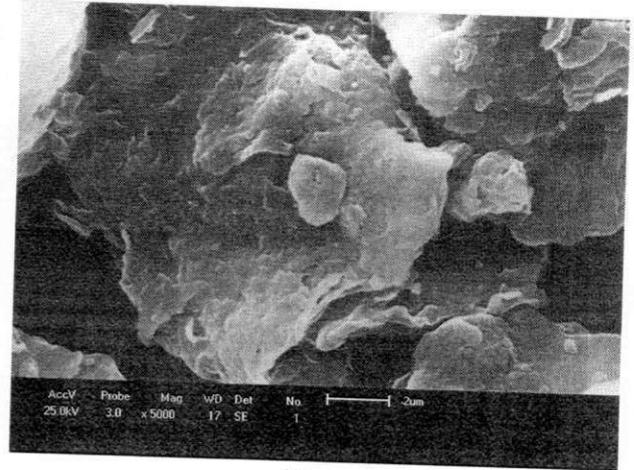
#### **4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os resultados obtidos através da Microscopia Eletrônica de Varredura da argila BCN, BCA, BCP estão apresentados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 respectivamente, com ampliações variando entre 2.000x até 20.000x.

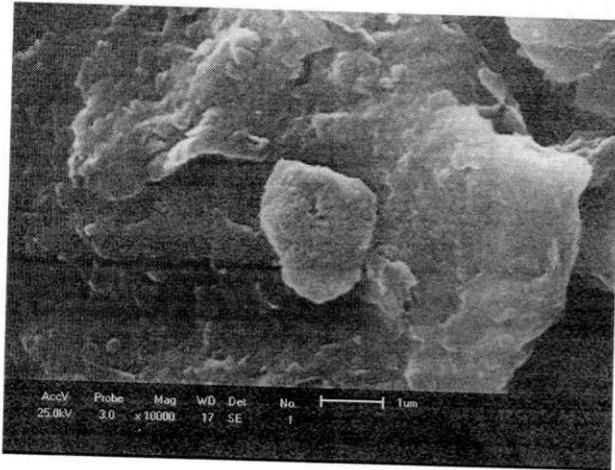
Figura 4.2: Morfologia da argila BCN (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.



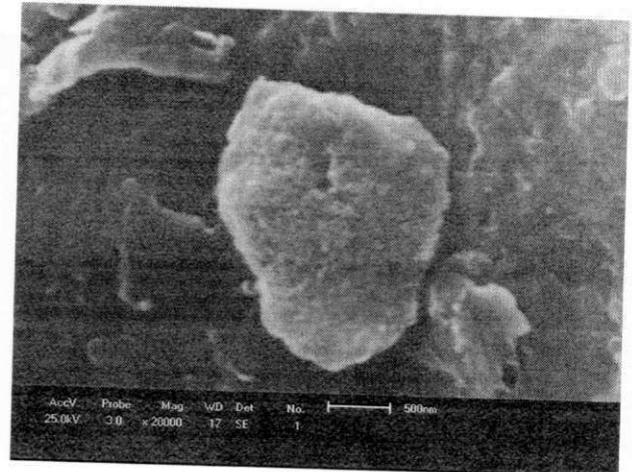
(a)



(b)

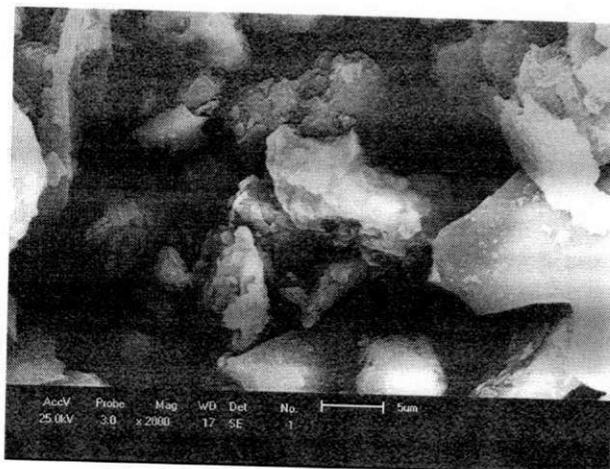


(c)

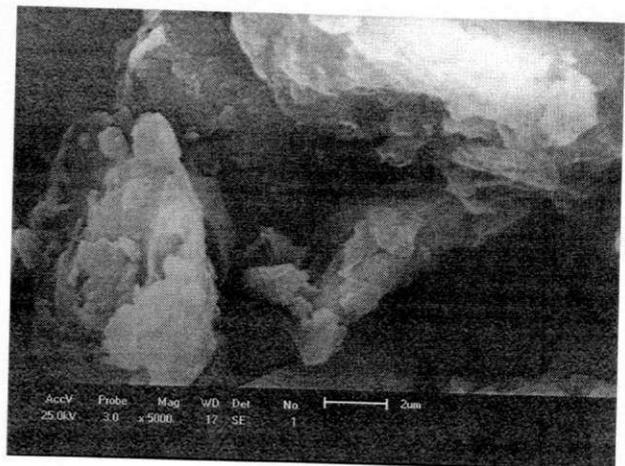


(d)

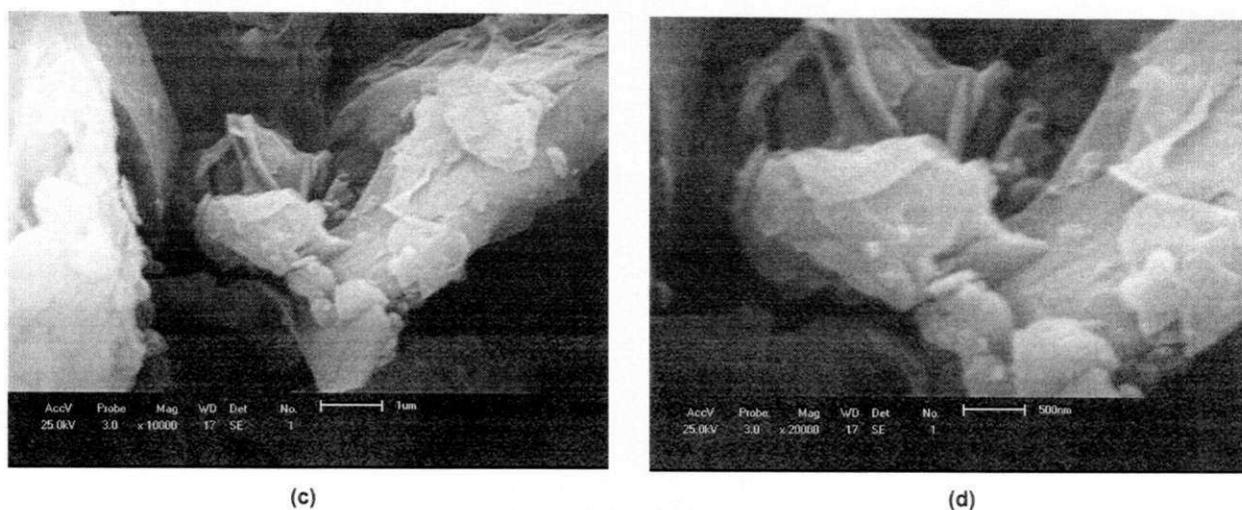
Figura 4.3: Morfologia da argila BCA (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.



(a)



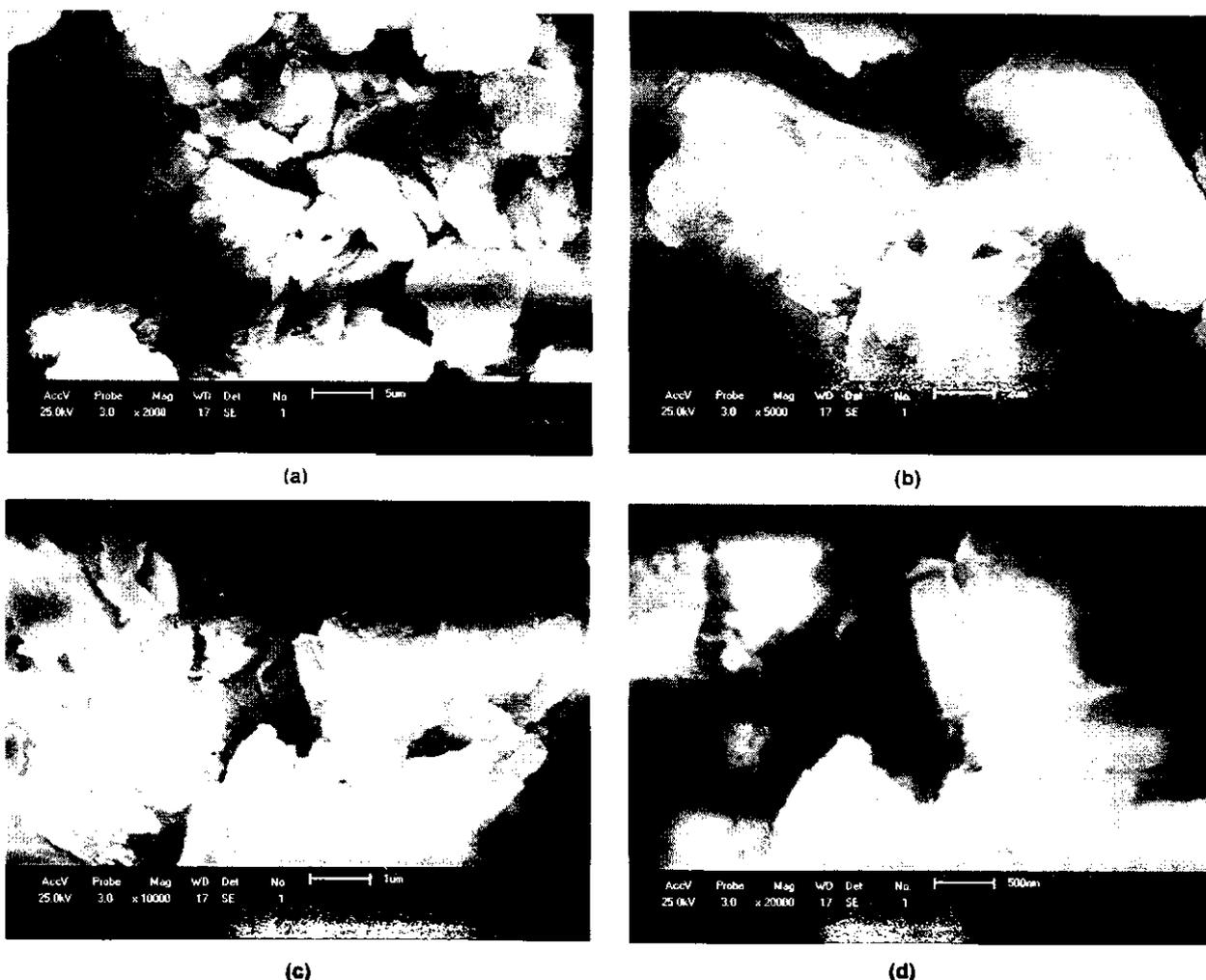
(b)



De forma geral foi possível observar através das microscopias eletrônicas de varredura (Figura 4.2) que a amostra BCN não apresenta uma distribuição muito homogênea de partículas, pois apresentaram grãos de diversos tamanhos, variando de  $0,5-25\mu\text{m}$  ocasionando, uma distribuição de partículas irregular. Também foi possível verificar que as partículas lamelares constituintes dos argilominerais esmectíticos encontram-se empilhadas formando aglomerados de morfologia irregular, concordando com o comportamento apresentado por Silva (2008b).

Através das microscopias eletrônicas de varredura da amostra BCA (Figura 4.3) foi possível observar que o tratamento químico com ácido ocasionou uma mudança na estrutura da argila, pois se observa uma maior quantidade de grãos com tamanhos menores ( $0,1-15\mu\text{m}$ ) quando comparada com a amostra BCN, resultado já esperado e reportado por Pereira (2008). Apesar de ter sido submetida a um tratamento com ácido também foi possível verificar que as partículas dessa amostra são lamelares e por tanto constituintes dos argilominerais esmectíticos, as mesma encontram-se também empilhadas formando aglomerados de morfologia irregular, concordando com o comportamento apresentado por Silva (2008b).

**Figura 4.4:** Morfologia da argila BCP (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.



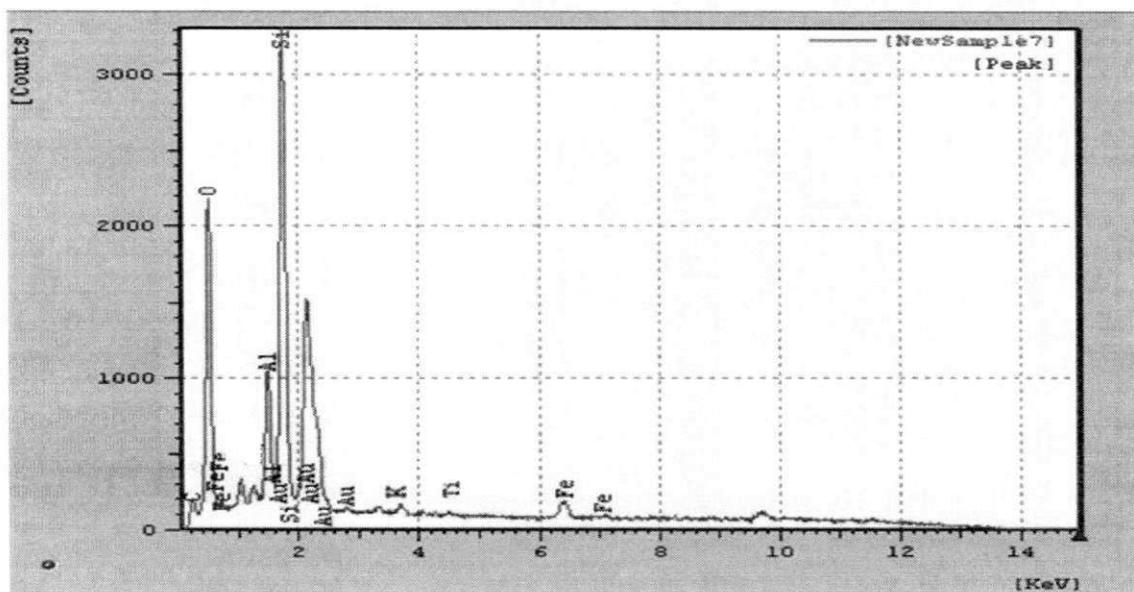
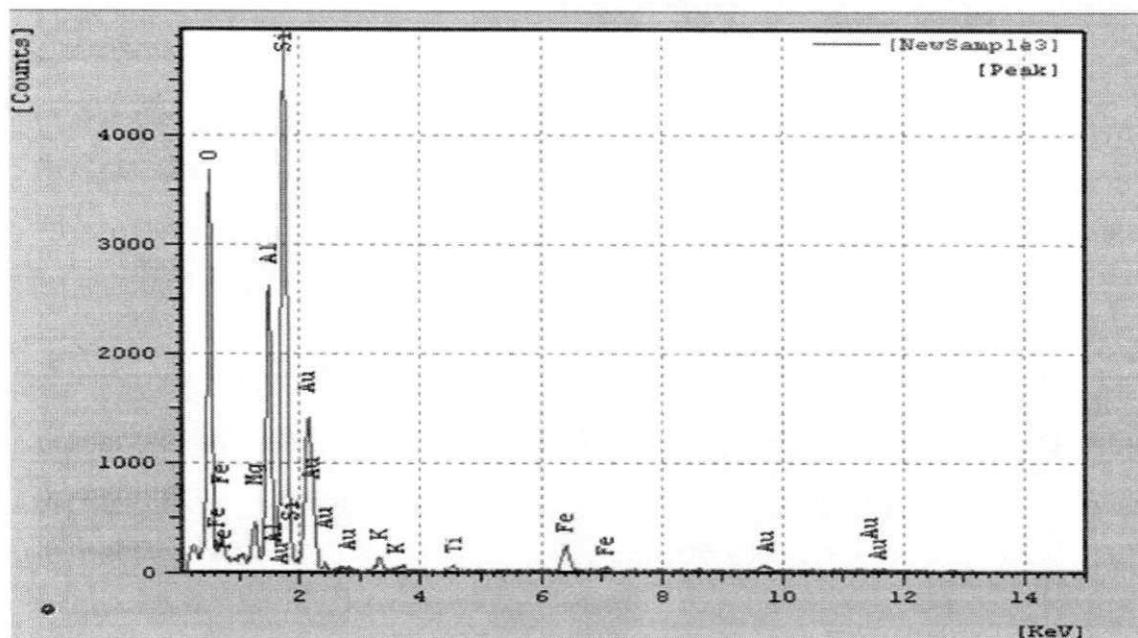
Observando as micrografias com ampliações que variam de 2.000x – 20.000x através da Figura 4.4 foi possível verificar que com o tratamento químico e térmico promovido pela pilarização, a estrutura da amostra BCP tornou-se mais compacta quando comparada as demais (BCN e BCA). Esse fato pode ser explicado se levarmos em consideração que a amostra BCP foi submetida a uma alta temperatura durante a calcinação (etapa final do processo de pilarização). Sua distribuição de partículas não é muito homogênea, pois apresentou grãos de diversos tamanhos, variando de 0,5-12µm. Estes resultados estão dentro dos padrões relatados por SANTOS (1975).

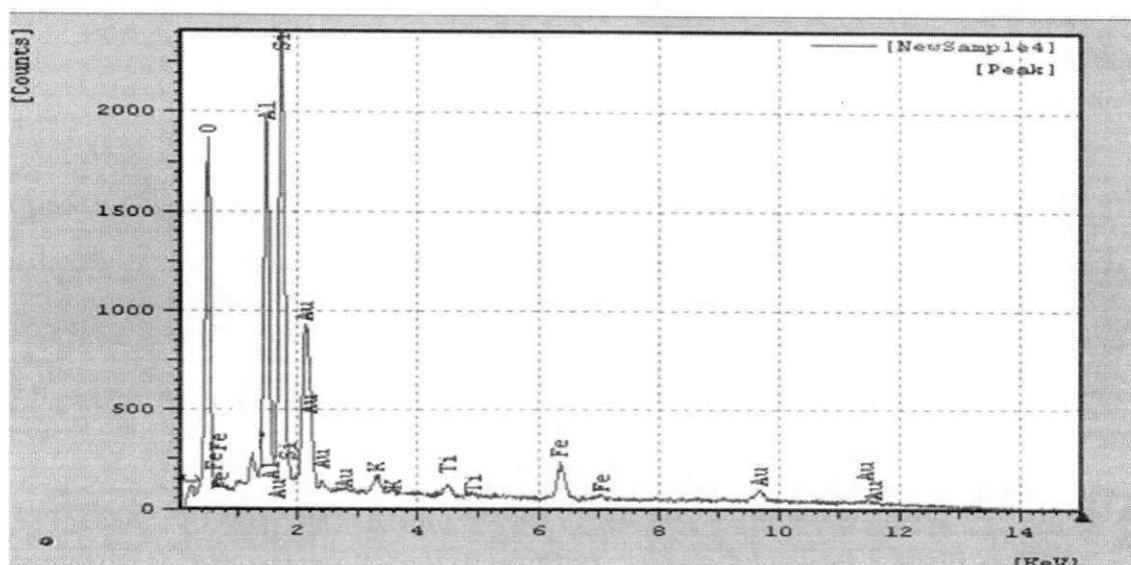
#### 4.1.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

No mesmo microscópio onde foram realizadas as micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas análises para a identificação dos elementos químicos

presentes através do acessório de EDS anexado ao equipamento. A Figura 4.5 apresenta os resultados obtidos para as amostras BCN, BCA e BCP respectivamente.

**Figura 4.5:** Espectroscopia de energia dispersiva da argila (a) BCN, (b) BCA e (c) BCP.





(c)

Analisando as argilas BCN, BCA e BCP através da Figura 4.5 verifica-se que todas as amostras apresentam comportamentos similares, por se tratarem de bentonitas, esses resultados foram confirmados através do EDX. Observou-se a presença dos principais componentes das argilas bentoníticas, picos mais destacados de Si, Al, Mg e Fe e menos intensos para o Ti e K também detectados. O elemento Au presente nas amostras, deve-se ao fato das mesmas terem sido recobertas com ouro para possibilitar a realização das análises de MEV e EDS. Esses resultados concordam com os apresentados por Silva (2008b).

#### 4.1.6 Área Superficial (MÉTODO BET)

A acessibilidade da superfície catalítica aos reagentes gasosos é de importância considerável na seleção dos materiais sólidos que tem aplicação como catalisadores para reações heterogêneas. A medida da área da superfície é extremamente importante na predição do desempenho do catalisador na reação heterogênea (SILVA, 2008c), logo esta análise foi realizada com o objetivo de verificar se após os tratamentos químicos realizados na amostra BCN se houve alguma alteração na sua área superficial e se estes serão refletidos nos testes catalíticos posteriormente demonstrando um aumento do desempenho catalítico das argilas na formas ácidas e pilarizadas. A seguir a Tabela 4.3 reporta os dados de análises de superfície para as argilas BCN, BCA e BCP, respectivamente.

**Tabela 4.3:** Área superficial, volume total de poro e diâmetro de poro das argilas “in natura” (BCN), ácida (BCA) e pilarizada (BCP).

<b>Catalisador</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>poro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>D<sub>poro</sub> (Å)</b>
BCN	0,33	0,0001	13,30
BCA	15,38	0,0084	21,74
BCP	63,70	0,0347	21,74

Analisando as argilas BCN, BCA e BCP através da Tabela 4.3 verifica-se que os tratamentos ácidos e de pilarização acarretaram em um aumento significativo na área superficial, volume e diâmetro de poros das amostras, aumentado assim à área de contato, e, conseqüentemente, os sítios catalíticos desses materiais. Destaca-se a amostra BCP como sendo o material que apresentou uma maior área superficial (63,70 m<sup>2</sup>/g). Logo, espera-se que os materiais tratados quimicamente (BCA e BCP) apresentem melhores resultados nos testes catalíticos, para produção do biodiesel do que os naturais (BCN).

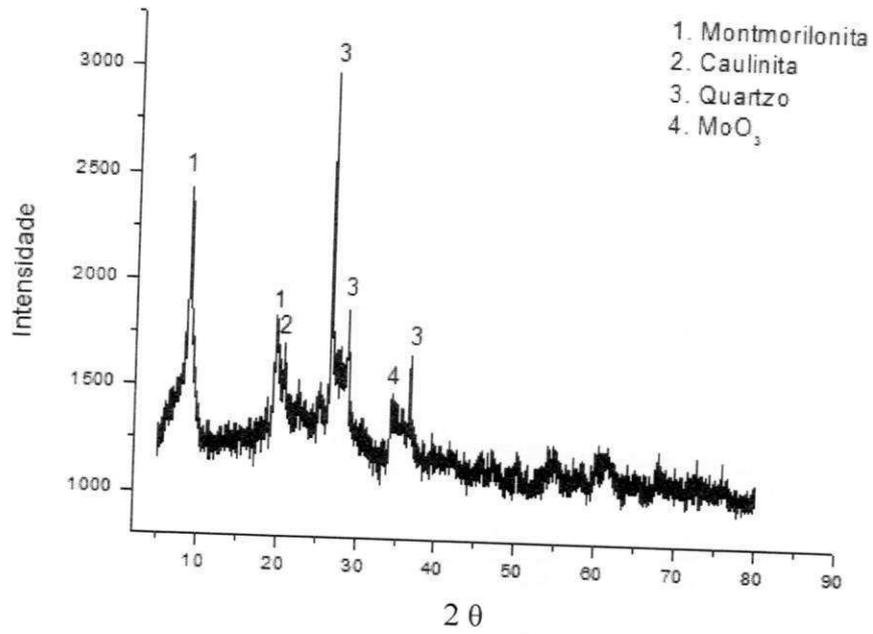
## 4.2 Etapa 2 – Caracterização das Argilas Impregnadas

### 4.2.1 Difração de Raios X

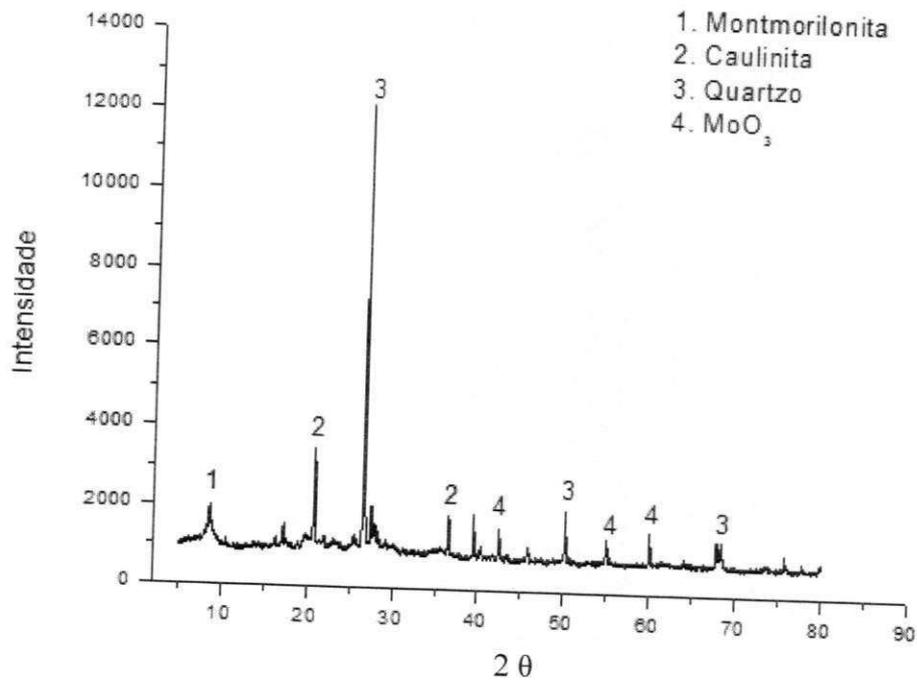
A caracterização das amostras por difração de raios X visou verificar à existência de minerais, bem como a identificação de argilominerais presentes no material.

As curvas de difração de raios X das argilas na forma “in natura” (BCN-MoO<sub>3</sub>), ácida (BCA-MoO<sub>3</sub>) e pilarizada (BCP-MoO<sub>3</sub>) estão apresentadas na Figura 4.6.

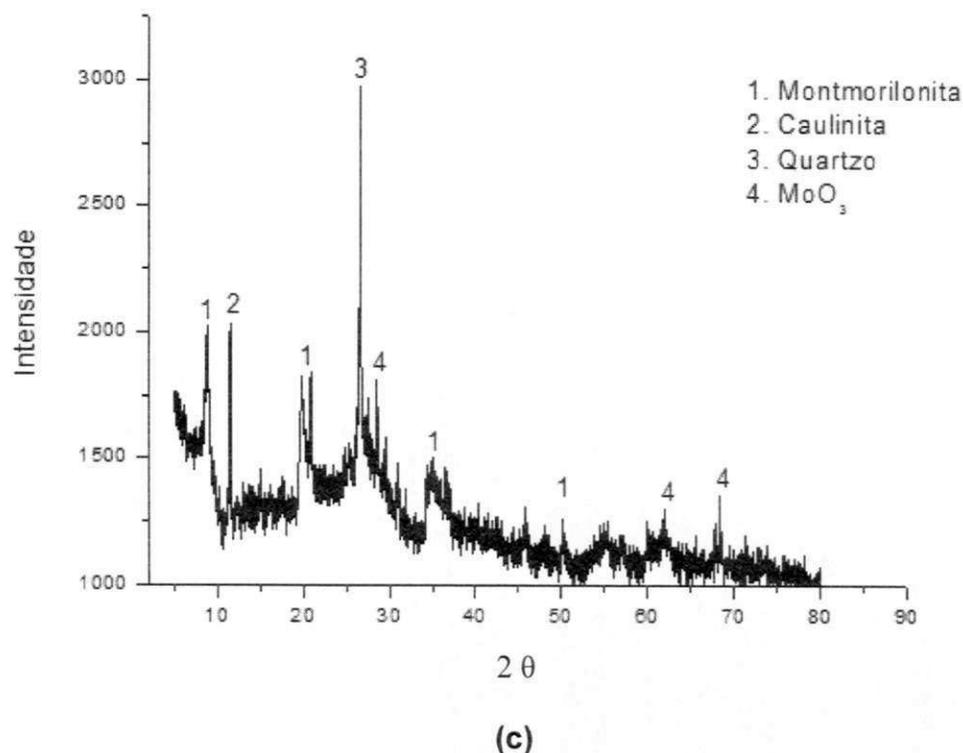
**Figura 4.6:** Curvas de difração de raios X das argilas nas formas “in natura” (BCN-MoO<sub>3</sub>), ácida (BCA-MoO<sub>3</sub>) e pilarizada (BCP-MoO<sub>3</sub>).



(a)



(b)



Analisando as curvas de difração de raios X das argilas nas formas “in natura” (BCN-MoO<sub>3</sub>), ácida (BCA-MoO<sub>3</sub>) e pilarizada (BCP-MoO<sub>3</sub>), observou-se que as fases características da montmorilonita, da caulinita e do quartzo continuam aparecendo em todas as amostras mesmo após terem sofrido impregnação do metal.

Verifica-se também através desses resultados a presença da fase do metal MoO<sub>3</sub> em todas as amostras, o que confirma a ocorrência do processo impregnação através da dispersão física do MoO<sub>3</sub> no suporte (a argila). Percebe-se que o processo impregnação não comprometeu severamente a estrutura do suporte, mesmo após o tratamento térmico (calcinação), verificou-se apenas uma pequena contração da estrutura do suporte, o que é observado pela redução de  $d_{001}$  para as amostras BCN-MoO<sub>3</sub>  $d_{001}= 13,99 \text{ \AA}$ , BCA-MoO<sub>3</sub>,  $d_{001}= 12,73 \text{ \AA}$  e BCP-MoO<sub>3</sub> e  $d_{001}= 13,80 \text{ \AA}$ . Estes resultados estão dentro dos padrões mostrados pela literatura, pois relatam que a calcinação promove o espalhamento térmico do metal sobre o material e quando realizada a altas temperaturas promove o empilhamento das lamelas da argila reduzindo seus espaçamentos basais (MARINHO, 2012).

#### 4.2.2 Energia Dispersiva de Raio X (EDX)

Os resultados da composição química podem ser observados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Composição química referente as argilas BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub> e BCP-MoO<sub>3</sub> impregnadas com MoO<sub>3</sub>.

<b>Elemento</b>	<b>BCN-MoO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>BCA-MoO<sub>3</sub> (%)</b>	<b>BCP-MoO<sub>3</sub> (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	48,46	62,25	47,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,04	13,42	30,25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,13	8,74	11,17
MoO <sub>3</sub>	10,75	10,56	7,13
K <sub>2</sub> O	2,10	1,22	1,82
TiO <sub>2</sub>	1,65	1,01	1,38
CaO	0,98	1,53	-
Outros	0,86	1,25	0,57

Analisando a Tabela 4.4 foi possível verificar que as amostras BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub> e BCP-MoO<sub>3</sub> apresentaram resultados coerentes aos apresentados na Tabela 4.2, ou seja, verificou-se que: com relação aos teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eles perfizeram mais de 75% de cada amostra, indicando serem provenientes do argilomineral montmorilonítico presente nas amostras da argila bentonítica (SANTOS, 1975), observa-se ainda uma pequena redução dos mesmos após o processo de impregnação (MARINHO, 2012); para os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO e TiO<sub>2</sub> verifica-se que permaneceram praticamente inalterados não devendo alterar significativamente as propriedades tecnológicas dessas argilas.

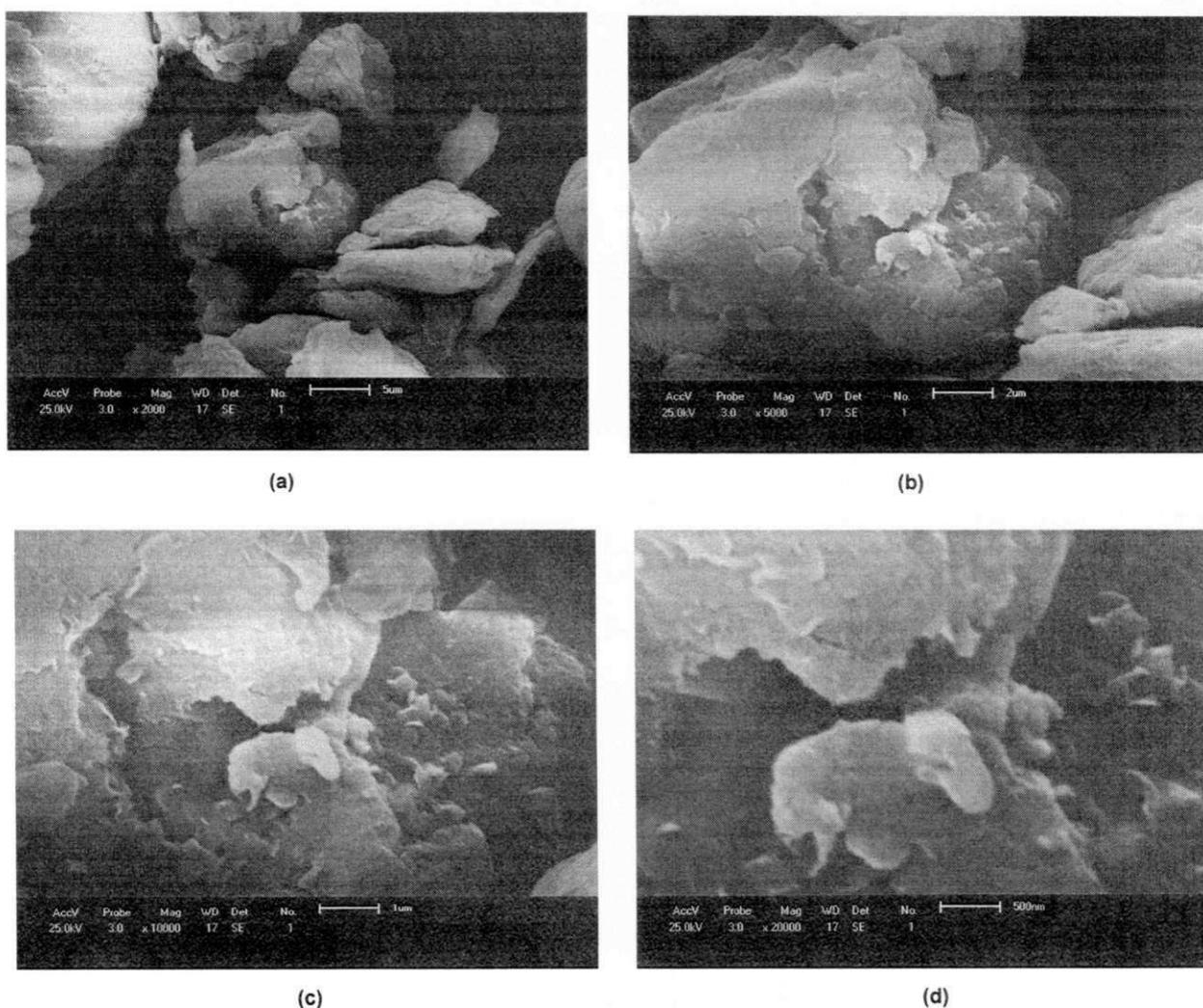
Um fato também relevante observado na Tabela 4.4 é o aparecimento na composição das amostras (BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub> e BCP-MoO<sub>3</sub>) do trióxido de molibdênio (10,75%, 10,56% e 7,13%, respectivamente) demonstrando a efetivação do processo de impregnação na argila, ou seja, houve a inserção do metal em todas as amostras. Então, para as amostras de bentonita que já haviam passado por tratamentos químicos (acidificação-BSA-MoO<sub>3</sub> e pilarização-BSP-MoO<sub>3</sub>) é possível observar para amostra que foi pilarizada a ocorrência de uma pequena redução dos

teores de  $\text{MoO}_3$  (7,13%). Esse resultado demonstra que, provavelmente, as argilas nas suas formas: natural impregnada (BCN- $\text{MoO}_3$ ) e acidificada impregnada (BCA- $\text{MoO}_3$ ) apresentarão um comportamento catalítico diferenciado quando comparada a pilarizada impregnada (BCP- $\text{MoO}_3$ ), esse fato poderá ser visualizado nas análises de viscosidade cinemática e cromatografia gasosa. Resultados similares a estes foram também encontrados por MARINHO (2012).

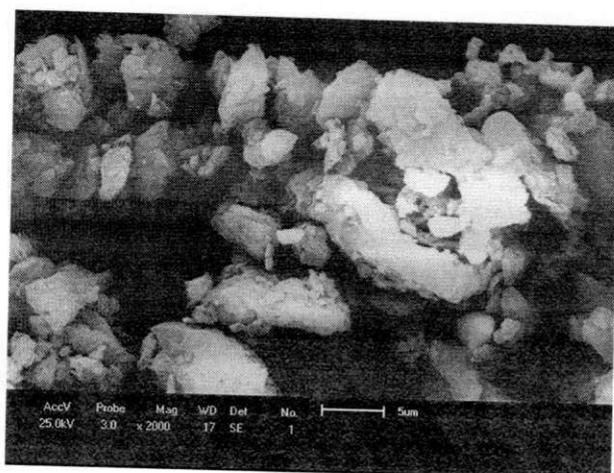
#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os resultados obtidos através da Microscopia Eletrônica de Varredura das argilas na forma "in natura" (BCN- $\text{MoO}_3$ ), ácida (BCA- $\text{MoO}_3$ ) e pilarizada (BCP- $\text{MoO}_3$ ) estão apresentados nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, com ampliações variando entre 2.000x até 20.000x.

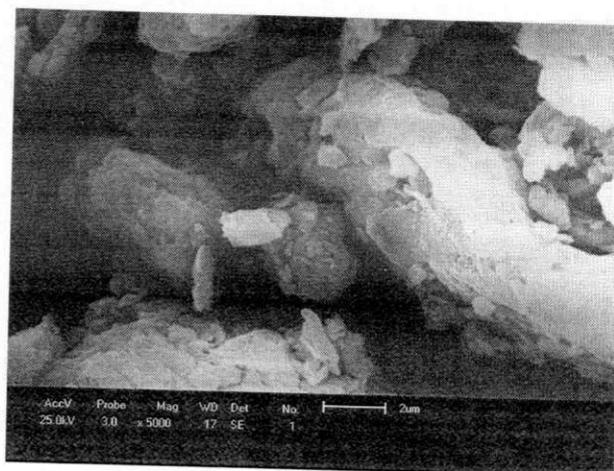
**Figura 4.7:** Morfologia da argila Natural Impregnada (BCN- $\text{MoO}_3$ ) (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.



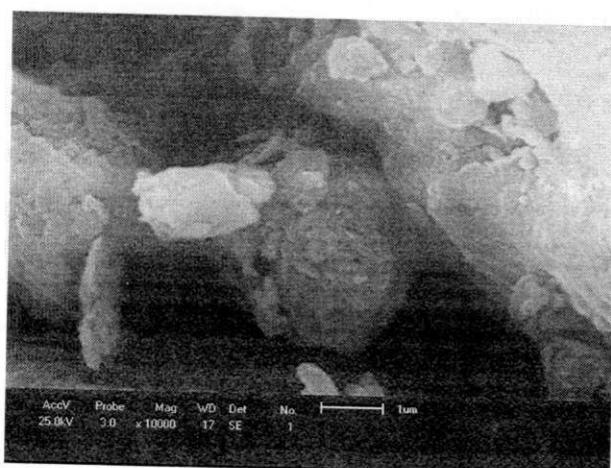
**Figura 4.8:** Morfologia da argila Ácida Impregnada (BCA-MoO<sub>3</sub>) (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.



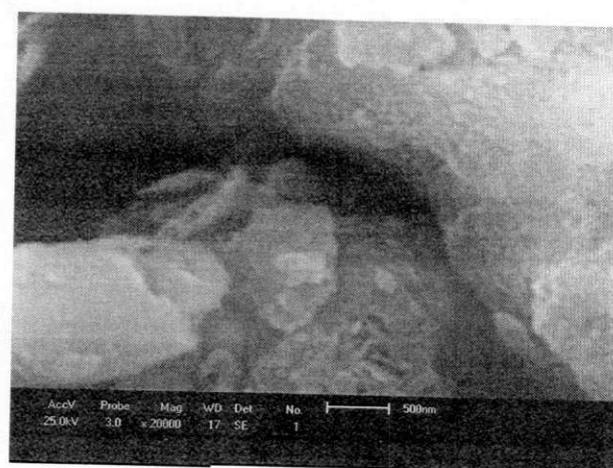
(a)



(b)

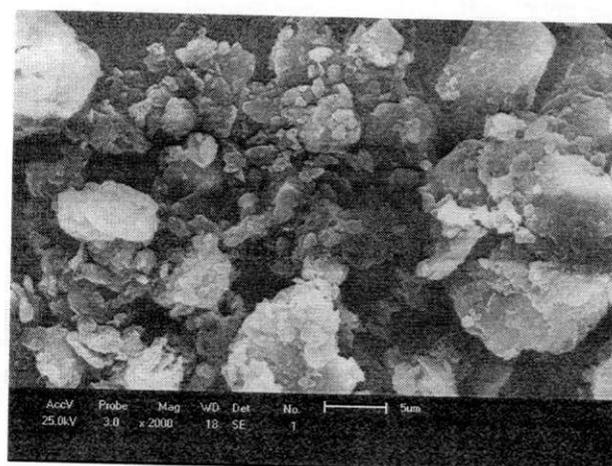


(c)

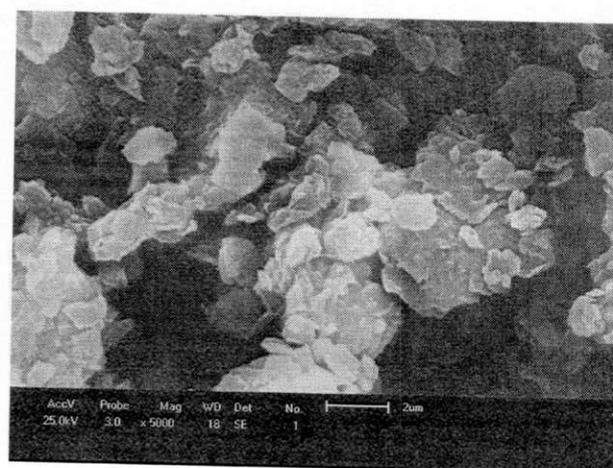


(d)

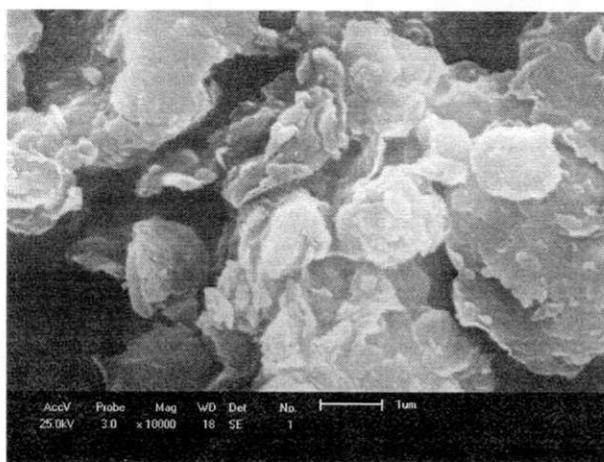
**Figura 4.9:** Morfologia da argila Pilarizada Impregnada (BCP-MoO<sub>3</sub>) (a) 2.000x, (b) 5.000x, (c) 10.000x e (d) 20.000x.



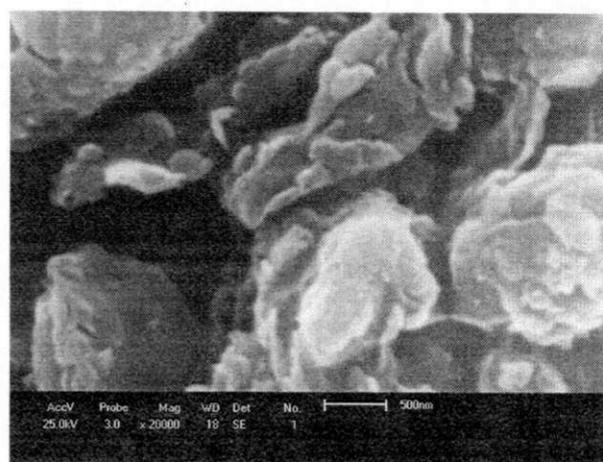
(a)



(b)



(c)



(d)

Observando as micrografias das argilas impregnadas ( $\text{BCN-MoO}_3$ ), ( $\text{BCA-MoO}_3$ ) e ( $\text{BCP-MoO}_3$ ) foi possível verificar que as partículas lamelares encontram-se aglomeradas, não distinguindo claramente a morfologia lamelar e apresentando portanto um perfil irregular com contornos mal definidos. Estas amostras apresentaram perfis coerentes com a estrutura dos argilominerais montmoriloníticos, que segundo Santos (1975) relata que as montmorilonitas são caracterizadas por apresentarem perfis irregulares ou como agregados de placas, de espessura variável e de contornos mal definidos.

Comparando as micrografias das argilas, antes e após, o processo de impregnação pode-se perceber que ambas possuem as mesmas características quanto ao perfil. No entanto, as argilas nas formas impregnadas tornaram-se mais compactadas devido, provavelmente, terem sido submetidas a um novo processo de tratamento térmico (calcinação) promovido pela impregnação. Apresentando grãos de diversos tamanhos e uma distribuição não uniformes de suas partículas. Suas partículas variaram com diâmetros de aproximadamente  $0,2\text{-}10\mu\text{m}$ ;  $0,5\text{-}10\mu\text{m}$  e  $0,5\text{-}15\mu\text{m}$  para as argilas ( $\text{BCN-MoO}_3$ ), ( $\text{BCA-MoO}_3$ ) e ( $\text{BCP-MoO}_3$ ), respectivamente.

Percebe-se que houve uma redução no diâmetro das partículas das argilas impregnadas comparando com as mesmas antes da impregnação ( $\text{BCN}$ ,  $\text{BCA}$  e  $\text{BCO}$ ), podendo presumir que com essa diminuição haja uma maior área superficial.

Percebe-se também uma deposição de novos agregados de partículas pequenas, os quais sugerem ser, provavelmente, o  $\text{MoO}_3$  que foi impregnado nas argilas. As possíveis partículas do  $\text{MoO}_3$  visualizadas apresentaram diâmetros de aproximadamente  $0,1\text{-}2\mu\text{m}$ . Esse resultado poderia ser melhor visualizado através do MEV se fosse realizado um mapeamento (colorido) dessas partículas o qual não foi possível realizar para esse estudo. Porém, através das caracterizações

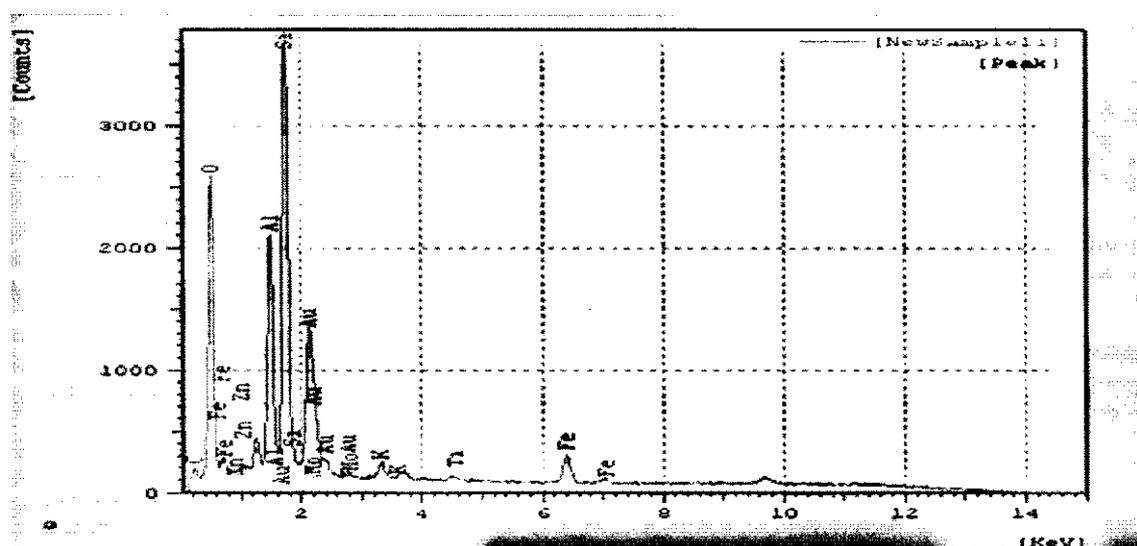
apresentadas no DRX, EDS e EDX já houve a confirmação da ocorrência do processo de impregnação nas amostras das argilas nas formas BCN, BCA e BCP.

Estudos realizados por Silva (2005) observaram que a morfologia da argila bentonítica após os referidos tratamentos (acidificação e pilarização) influenciam na morfologia. Neste trabalho, a influência desses tratamentos será visualizada após a realização dos testes catalíticos e da mensuração do percentual de conversão do óleo em ésteres demonstrados pela cromatografia gasosa.

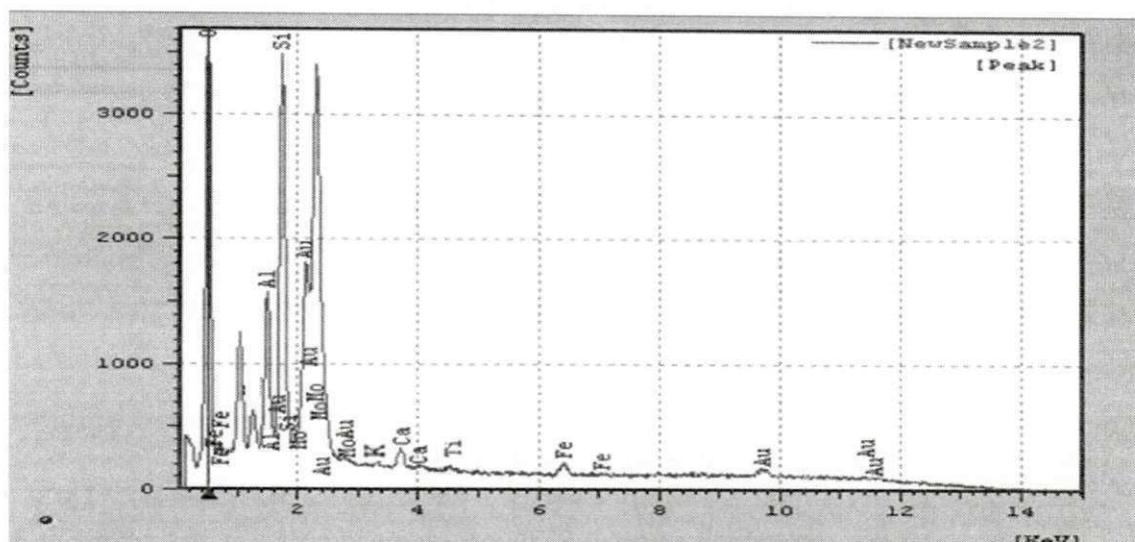
#### 4.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

No mesmo microscópio onde foram realizadas as micrografias eletrônicas de varredura foram realizadas análises para a identificação dos elementos químicos presentes através do acessório de EDS anexado ao equipamento. A Figura 4.10 (a), (b) e (c) apresenta os resultados obtidos para argilas na forma "in natura" (BCN-MoO<sub>3</sub>), ácida (BCA-MoO<sub>3</sub>) e pilarizada (BCP-MoO<sub>3</sub>) estão apresentadas na Figura 4.10.

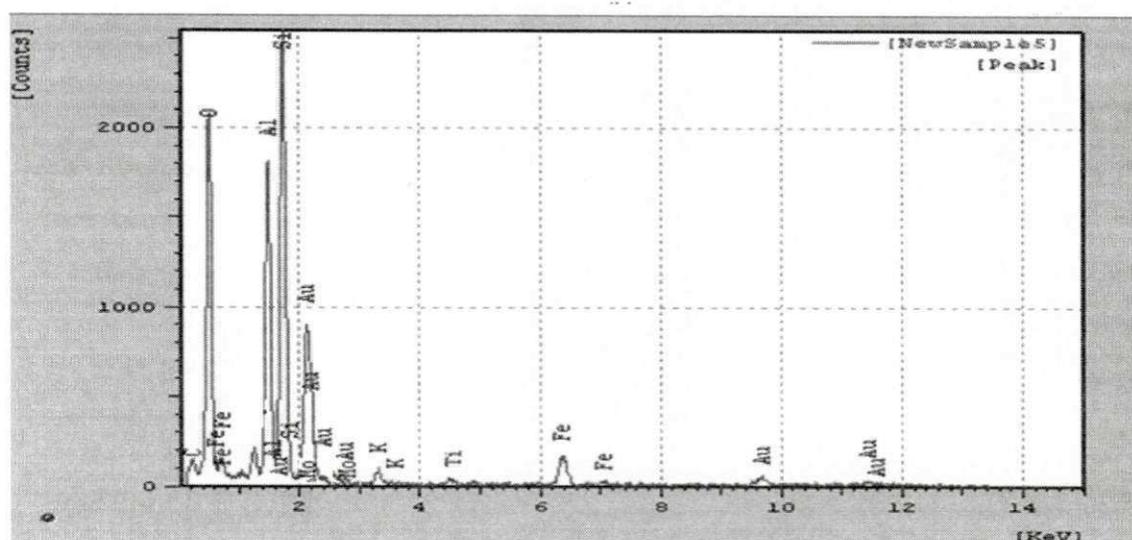
**Figura 4.10:** Espectroscopia de energia dispersiva das argilas (a) BCN-MoO<sub>3</sub>, (b) BCA-MoO<sub>3</sub> e (c) BCP-MoO<sub>3</sub>.



(a)



(b)



(c)

Analisando as argilas BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub> e BCP-MoO<sub>3</sub> através da Figura 4.10 verifica-se que todas as amostras apresentaram comportamentos similares, por se tratarem de bentonitas, esses resultados foram confirmados através do EDX.

Observou-se a presença dos principais componentes das argilas bentoníticas, picos mais destacados de Si, Al, Mg e Fe e menos intensos para o Ti e K também detectados. O elemento Au presente nas amostras, deve-se ao fato das mesmas terem sido recobertas com ouro para possibilitar a realização das análises de MEV e EDS. Esses resultados concordam com os apresentados por Silva (2008b).

O aumento do composto alumínio e a presença de molibdênio apresentado na Figura 4.10 demonstra a efetivação da modificação química utilizando o alumínio

como agente pilarizante e o molibdênio como o metal impregnado no suporte, podendo concluir que houve êxito da inserção do metal (MoO) na estrutura da argila. Esse fato também foi confirmado através do EDX.

O Au presente nas amostras é em razão da utilização do recobrimento com ouro da amostra na análise do MEV.

#### 4.2.5 Área Superficial (MÉTODO BET)

Na Tabela 4.5 esta sendo apresentados os dados das análises de superfície (método BET) para as argilas impregnadas com MoO<sub>3</sub>.

**Tabela 4.5:** Área superficial, volume total de poro e diâmetro de poro das argilas “in natura” (BCN-MoO<sub>3</sub>), ácida (BCA-MoO<sub>3</sub>) e pilarizada (BCP-MoO<sub>3</sub>).

Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poro</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>poro</sub> (Å)
BCN-MoO <sub>3</sub>	64,40	0,035	22,00
BCA-MoO <sub>3</sub>	57,45	0,033	21,00
BCP-MoO <sub>3</sub>	22,03	0,011	20,82

Analisando as amostras BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub>, e BCP MoO<sub>3</sub> através da Tabela 4.5 verifica-se que a impregnação com MoO<sub>3</sub>, faz com que ocorra um aumento significativo na área superficial, volume e diâmetro de poros quando comparado com as argilas BCN e BCA (Tabela 4.3). O aumento na área superficial desses materiais proporciona o aumento da área de contato, e conseqüentemente, do volume e diâmetro de poros, o qual provavelmente ocasionará mais sítios catalíticos nesses materiais e potencializando as suas propriedades catalíticas (MARINHO, 2012). Destaca-se a amostra BCN-MoO<sub>3</sub> (64,40 m<sup>2</sup>/g) como sendo o material que apresentou maior área superficial, logo espera-se que este apresente maior eficiência no processo de produção do biodiesel o qual será utilizado.

A amostra BCP-MoO<sub>3</sub> apresentou comportamento diferenciado das demais, pois houve uma diminuição da área superficial (22,03 m<sup>2</sup>/g), este fato deve-se provavelmente, a efeito térmico proporcionado na estrutura dessa argila após ter sido submetida a duas calcinações consecutivas, ou seja, a primeira durante o

tratamento de pilarização ( $T = 450^{\circ}\text{C}$  e  $t = 2,5$  h) e a segunda durante o tratamento de impregnação ( $T = 550^{\circ}\text{C}$  e  $t = 4$  h). A exposição desse material a temperaturas severas e por um tempo prolongado pode ter acarretado uma compactação do material, o qual proporcionou uma diminuição da área superficial, volume e diâmetro de poros. Esse efeito deve reduzir os sítios catalíticos desses materiais, e, provavelmente, comprometer a eficiência no processo de produção do biodiesel.

### **4.3 Etapa 3 – Caracterização do Óleo e dos Biodieseis Produzidos**

Segundo Candeia (2008) e Silva (2008b), a qualidade do biodiesel produzido é um fator que condiciona um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor. Independente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. Neste sentido, as análises físicas e químicas dos biocombustíveis derivados do óleo de soja neste trabalho, foram comparadas com a resolução da ANP N°7 de 19.3.2008- DOU 20.3.2008.

#### **4.3.1 Sistema S1- Reator Batelada com Pressão Autógena**

O sistema S1 é considerado o mais simples, pois consta de um reator de politetrafluoretileno encamisados por uma peça inox onde não possui agitação mecânica e sua pressão é autógena.

##### **4.3.1.1 Viscosidade Cinemática**

Com acompanhamento dos testes catalíticos por viscosidade cinemática foi possível verificar se houve redução da viscosidade do material teste, em relação ao óleo de partida o qual proporcionou uma avaliação prévia de uma provável conversão do óleo em ésteres etílicos. Essa técnica baseia-se no princípio que o óleo é formado por composição de ácidos graxos que apresentam maior viscosidade do que os ésteres que compõem o biodiesel, logo, quanto maior o percentual de redução da viscosidade significa que maior será a probabilidade de ter ocorrido conversão em biodiesel.

O comportamento apresentado pelos catalisadores através dos resultados de viscosidade cinemática é confirmado e reproduzido através da análise cromatografia gasosa, conforme reportado pela literatura (SILVA, 2008c e MARINHO, 2012).

A Tabela 4.6 reporta os resultados obtidos de redução da viscosidade para os catalisadores argilosos testados.

Para a realização desses testes catalíticos foram utilizadas as seguintes condições reacionais: tempo de reação 4h, razão molar 1:12, álcool etílico, reação de transesterificação, óleo de soja e algodão, utilizando 5% dos catalisadores argilosos: BCN, BCA, BCP, BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub> e BCP-MoO<sub>3</sub>.

**Tabela 4.6:** Dados da redução de viscosidade dos produtos da transesterificação utilizando os catalisadores argilosos no S1.

CATALISADORES	ÓLEO DE SOJA		ÓLEO DE ALGODÃO	
	Viscosidade Média (mm <sup>2</sup> /s)	Redução da Viscosidade (%)	Viscosidade Média (mm <sup>2</sup> /s)	Redução da Viscosidade (%)
AMOSTRA BRANCO	34,28	-	36,13	-
BCN	29,28	14,59	31,91	11,68
BCA	28,30	17,44	30,56	15,41
BCP	15,10	55,95	16,76	53,61
BCN-MoO <sub>3</sub>	13,66	60,15	14,69	59,34
BCA-MoO <sub>3</sub>	15,16	55,77	16,87	53,30
BCP-MoO <sub>3</sub>	17,00	50,40	24,07	33,37

Analisando os resultados apresentados pelas amostras BCN, BCA e BCP para a viscosidade cinemática utilizando o sistema S1 (Tabela 4.6), pode-se verificar que a argila natural BCN não obteve bons resultados de viscosidade quando comparada com as demais, pois percebe-se que não ocorreu uma diminuição significativa de sua viscosidade (29,28 mm<sup>2</sup>/s), permanecendo com

valores próximos ao da amostra branco. Comportamento já esperado, pois conforme comentado por RODRIGUES *et. al.*, (2006); SILVA, (2008c) e MARINHO, (2012) que reportam que catalisadores argilosos quando submetidos a tratamentos químicos e térmicos ocorrem modificações estruturais representativas as quais potencializam as propriedades catalíticas desses materiais. Logo, entre as amostras BCN, BCA e BCP a que apresentou melhor desempenho foi a BCP, obtendo-se por tanto uma menor viscosidade (15,10 mm<sup>2</sup>/s) e um aumento no percentual de redução da viscosidade (55,95%), o que é um indicio de formação de biodiesel, que será confirmado posteriormente através da realização da análise da cromatografia gasosa. Esse melhor desempenho catalítico apresentado pela amostra BCP já tinha sido previsto através das caracterizações mineralógicas e físico-químicas, as quais demonstraram que a amostra BCP. Era o catalisador que apresentava um menor teor de umidade, logo facilitaria à conversão do óleo em ésteres por não haver formação de sabão nem apresentar dificuldades durante o processo de purificação, proporcionando com isso uma menor perda no rendimento. O DRX mostrou que esse material apresentou um aumento da distância basal considerável devido à formação de pilares em sua estrutura, os quais proporcionaram um aumento na área específica para que a reação ocorresse, e conseqüentemente, obtivesse uma melhor resposta catalítica; Esse resultado também foi demonstrado pela análise de área superficial a qual verificou-se que o tratamento de pilarização realizado proporcionou um aumento significativo da área superficial o qual desencadeou em um aumento do desempenho catalítico dessa argila na forma pilarizada.

O mesmo comportamento também é observado para o óleo de algodão, ou seja, a amostra BCP apresentou um maior desempenho catalítico quando comparada as amostras BCN e BCA.

Analisando as amostras que foram impregnadas com o MoO<sub>3</sub>, (BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub>, BCP-MoO<sub>3</sub>) verifica-se que dentre essas a que demonstrou melhor desempenho catalítico foi a amostra BCN-MoO<sub>3</sub> (13,66 mm<sup>2</sup>/s). Esse resultado pode ser explicado se levarmos em consideração que:

- Como foi destacado anteriormente, o tratamento nas argilas, como a acidificação, pilarização e impregnação acarretam em um aumento significativo na área superficial, volume e diâmetro de poros, aumentando assim à área de contato, e, conseqüentemente, os sítios catalíticos desses

materiais. No entanto, é possível observar que quando a argila natural passa pelo processo de impregnação com o  $\text{MoO}_3$  ocorre um aumento ainda maior da sua área superficial, resultando em um melhor desempenho catalítico dessa argila, o qual está expresso em termos de redução de viscosidade (60,15 %). Já a argila pilarizada (tratada) quando impregnada com  $\text{MoO}_3$  mostra uma ineficiência ou efeito contrário ao processo de pilarização, reduzindo assim a área de contato, e, conseqüentemente, os sítios catalíticos desses materiais.

- A impregnação sobre a argila ácida e pilarizada, reduz a atividade catalítica, o que pode estar relacionado a uma mudança nas características estruturais da argila. Esse fato pode ser explicado se levarmos em consideração que a realização de dois tratamentos químicos e/ou térmicos (acidificação + impregnação ou pilarização + impregnação) simultâneos na argila poderia ser considerado severo e por tanto prejudicar a sua estrutura e com isso não se obteria uma maior área específica o qual ocasionaria uma diminuição da ação catalítica desse material. Logo, esse é um fato muito importante se considerarmos o fator indústria, pois a amostra BCN- $\text{MoO}_3$  trata-se de uma amostra que não precisou passar anteriormente pelo tratamento de acidificação ou de pilarização, isso significa uma operação unitária a menos durante a fabricação deste, logo, o custo de produção desse material (BCN- $\text{MoO}_3$ ) tornar-se-á mais barato que os demais, portanto provavelmente será um produto que despertará o interesse industrial.

O mesmo comportamento também é observado para o óleo de algodão, ou seja, a amostra BCN- $\text{MoO}_3$  apresentou um maior desempenho catalítico quando comparada as amostras BCA- $\text{MoO}_3$  e BCP- $\text{MoO}_3$ .

Por fim, fazendo uma análise conjunta desses resultados, para os 6 catalisadores testados visando a obtenção do biodiesel, observou-se que antes do processo de transesterificação, a viscosidade absoluta do óleo de soja era de aproximadamente  $34,28 \text{ mm}^2/\text{s}$ , depois da reação de transesterificação na rota etílica o catalisador que apresentou melhor desempenho foi o BCN- $\text{MoO}_3$ , evidenciando uma redução dessa viscosidade significativa na faixa 60,15%, que pode ser proveniente da quebra dos triacilgliceróis que serão convertidos em ésteres etílicos (resultado que foi confirmado através da cromatografia gasosa).

#### 4.3.1.2 Cromatografia Gasosa

A partir dos resultados obtidos de viscosidade cinemática, que apresenta os melhores resultados de redução da viscosidade utilizando a argila tratada quimicamente com o trióxido de molibdênio como catalisador, as amostras de biodiesel foram levadas a cromatografia gasosa para identificar a conversão do biodiesel em teores de ésteres.

Na Tabela 4.7, estão apresentados às porcentagens de conversão do óleo vegetal (soja e algodão) em função do teor de éster dos biodieseis sintetizados com os catalisadores argilosos no sistema S1.

**Tabela 4.7:** Porcentagem de Ésteres do Biodiesel – Teste catalítico com os catalisadores argilosos.

CATALISADORES	TEOR DE ESTER (%) ÓLEO DE SOJA EM BODIESEL	TEOR DE ESTER (%) ÓLEO DE ALGODÃO EM BODIESEL
AMOSTRA BRANCO	-	-
BCN	13,03	8,48
BCA	34,50	10,42
BCP	51,06	48,47
BCN-MoO <sub>3</sub>	56,43	53,11
BCA-MoO <sub>3</sub>	44,66	48,83
BCP-MoO <sub>3</sub>	43,56	28,09

Pode-se observar através da Tabela 4.6 que todas as amostras obtiveram conversões do óleo em ésteres, porém, nem todas foram satisfatórias. Dentre os

seis tipos de catalisadores estudados nesse trabalho o que apresentou uma maior conversão foi BCN-MoO<sub>3</sub>, ou seja, argila natural impregnada com o trióxido de molibidênio. Os melhores resultados de conversão foram obtidos utilizando o óleo vegetal de soja (56,43%), provavelmente, por este óleo possuir uma menor viscosidade quando comparada com o de algodão (53,11%).

Outra característica que influenciou na reação foi o tratamento inserido no material natural argiloso (BCN-MoO<sub>3</sub>), pois o metal molibidênio caracterizou uma maior quantidade de partículas menores adquirindo com isso uma maior superfície de contato, fato ocorrido em menor intensidade para a amostra BCN que não sofreu o processo de impregnação.

Também deve-se ser ressaltado que as amostras (BCA-MoO<sub>3</sub> e BCP-MoO<sub>3</sub>) que foram submetidas a 2 tratamentos (pilarização + impregnação) ou (acidificação + impregnação) e tiveram mudanças nas suas características estruturais, as quais reduziram o seu desempenho catalítico.

Logo, de acordo com o teor de ésteres, obtido por cromatografia em fase gasosa, verifica-se que houve obtenção de uma quantidade significativa de biodiesel utilizando o óleo de soja. Porém, a porcentagem de conversão obtida a partir da amostra BCN-MoO<sub>3</sub> ainda não está dentro das normas estabelecidas pela ANP, pois apresentou teor de ésteres abaixo de 96,5% que é o limite mínimo exigido pela norma.

#### **4.3.2 Sistema S2 - Reator Batelada com Alta Pressão**

O sistema S2 consta de um reator batelada com alta pressão e possui autoclave, agitação mecânica e aquecimento convencional controlado. Pretende-se utilizá-lo com as mesmas condições utilizadas no sistema S1 e comparar seus resultados, visando acompanhar o desempenho dos catalisadores argilosos quando submetidos a sistemas de produção de biodiesel diferenciados.

##### **4.3.2.1 Viscosidade Cinemática**

A Tabela 4.8 reporta os resultados obtidos de redução da viscosidade para os catalisadores argilosos testados: BCN, BCA, BCP, BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub> e BCP-MoO<sub>3</sub>.

**Tabela 4.8:** Dados da redução de viscosidade dos produtos da transesterificação utilizando os catalisadores argilosos no S2.

CATALISADORES	ÓLEO DE SOJA		ÓLEO DE ALGODÃO	
	Viscosidade Média (mm <sup>2</sup> /s)	Redução da Viscosidade (%)	Viscosidade Média (mm <sup>2</sup> /s)	Redução da Viscosidade (%)
AMOSTRA BRANCO	34,28	-	36,13	-
BCN	29,56	18,18	29,34	14,40
BCA	24,13	32,74	15,89	56,39
BCP	14,30	58,28	15,65	56,68
BCN-MoO <sub>3</sub>	7,03	79,49	7,52	79,18
BCA-MoO <sub>3</sub>	9,08	73,51	9,50	73,70
BCP-MoO <sub>3</sub>	9,33	72,78	10,13	71,96

Analisando os resultados apresentados pelas amostras BCN, BCA e BCP para a viscosidade cinemática utilizando o sistema S2 pode-se verificar que o comportamento apresentado por essas amostras no S1 é repetido no sistema S2, ou seja, os valores apresentados são similares, porém devido ao S2 possuir pressão e agitação mecânica seus resultados de viscosidade são um pouco maiores do que os descritos no S1.

Logo, também é percebido que a argila natural BCN não obteve bons resultados de viscosidade quando comparada com as demais, pois, percebe-se que não ocorreu uma diminuição significativa de sua viscosidade (29,56 mm<sup>2</sup>/s), permanecendo com valores próximos (34,28 mm<sup>2</sup>/s) ao da amostra branco, onde não existe catalisador, apenas o óleo de soja puro. Comportamento já observado por RODRIGUES *et. al.*, (2006), SILVA (2008c) e MARINHO (2012) que reportam os catalisadores argilosos quando submetidos a tratamentos químicos e térmicos ocorrem modificações estruturais representativas as quais potencializam as

propriedades catalíticas desses materiais. Logo entre as amostras BCN, BCA e BCP a que apresentou melhor desempenho foi a BCP, obtendo-se por tanto uma menor viscosidade (14,30 mm<sup>2</sup>/s) e um aumento no percentual de redução da viscosidade (58,28%), o que é um indicio de formação de biodiesel (que será confirmado posteriormente através da realização da análise da cromatografia gasosa).

O mesmo comportamento também é observado para o óleo de algodão, ou seja, a amostra BCP apresentou um maior desempenho catalítico quando comparada as amostras BCN e BCA.

Analisando as amostras que foram impregnadas com o MoO<sub>3</sub>, (BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub>, BCP-MoO<sub>3</sub>) verifica-se que dentre essas a que demonstrou melhor desempenho catalítico foi a amostra BCN-MoO<sub>3</sub> (7,03 mm<sup>2</sup>/s). O mesmo comportamento também é observado para o óleo de algodão, ou seja, a amostra BCN-MoO<sub>3</sub> apresentou um maior desempenho catalítico quando comparada as amostras BCA-MoO<sub>3</sub> e BCP-MoO<sub>3</sub>.

Por fim, fazendo uma análise conjunta desses resultados, para os 6 catalisadores testados visando a obtenção do biodiesel, observou-se que antes do processo de transesterificação, a viscosidade absoluta do óleo de soja era de aproximadamente 34,28 mm<sup>2</sup>/s, depois da reação de transesterificação na rota etílica o catalisador que apresentou melhor desempenho foi o BCN-MoO<sub>3</sub>, evidenciando uma redução dessa viscosidade significativa na faixa 79,49%, que pode ser proveniente da quebra dos triacilgliceróis que serão convertidos em ésteres etílicos (resultado que foi confirmado através da cromatografia gasosa).

#### **4.3.2.2 Cromatografia Gasosa**

Na Tabela 4.9, estão apresentados às porcentagens de conversão do óleo vegetal (soja e algodão) em função do teor de éster dos biodieseis sintetizados com os catalisadores argilosos no sistema S2.

**Tabela 4.9:** Porcentagem de Ésteres do Biodiesel – Teste catalítico com os catalisadores argilosos.

CATALISADORES	TEOR DE ESTER (%) ÓLEO DE SOJA EM BIODIESEL	TEOR DE ESTER (%) ÓLEO DE ALGODÃO EM BIODIESEL
AMOSTRA BRANCO	-	-
BCN	19,60	19,56
BCA	35,03	17,73
BCP	53,10	49,82
BCN-MoO <sub>3</sub>	82,48	81,07
BCA-MoO <sub>3</sub>	75,71	73,29
BCP-MoO <sub>3</sub>	71,89	70,37

Pode-se observar através da Tabela 4.9 que todas as amostras obtiveram conversões do óleo em ésteres, porém nem todas foram satisfatórias. Dentre os 6 tipos de catalisadores estudados nesse trabalho o que apresentou uma maior conversão novamente foi BCN-MoO<sub>3</sub>, ou seja, argila natural impregnada com o trióxido de molibdênio. Resultado similar também foi observado no sistema S1.

Os melhores resultados de conversão foram obtidos pela BCN-MoO<sub>3</sub> utilizando o óleo vegetal de soja (82,48%), provavelmente por este óleo possuir uma menor viscosidade quando comparada com o de algodão (81,07%).

Logo, de acordo com o teor de ésteres, obtido por cromatografia em fase gasosa, verifica-se que houve obtenção de uma quantidade significativa de biodiesel utilizando o óleo de soja. Porém, a porcentagem de conversão obtida a partir da amostra BCN-MoO<sub>3</sub> ainda não está dentro das normas estabelecidas pela ANP, pois

apresentou teor de ésteres abaixo de 96,5% que é o limite mínimo exigido pela norma.

---

**CONCLUSÕES**

---

## CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos nesse estudo pode-se concluir que:

Analisando o desempenho das argilas nas formas “in natura” (BCN), ácida (BCA) e pilarizada (BCP), percebe-se que o material na forma pilarizada apresentou o melhor resultado de redução de viscosidade (S1 e S2) mesmo variando o tempo de reação;

Analisando o desempenho das argilas impregnadas (BCN-MoO<sub>3</sub>, BCA-MoO<sub>3</sub>, BCP-MoO<sub>3</sub>) como catalisadores, percebe-se que o material na forma “in natura” impregnada com o trióxido de molibdênio (BCN-MoO<sub>3</sub>) apresentou o melhor resultado de redução de viscosidade e teor de ester. Sendo assim, a argila bentonítica BCN-MoO<sub>3</sub> demonstrou ter melhores propriedades catalíticas para a reação de obtenção do biodiesel quando comparada as demais amostras utilizadas. Num tempo de 4h a viscosidade encontrada para a argila BCN-MoO<sub>3</sub> foi 7,03 mm<sup>2</sup>/s representando um percentual de redução de viscosidade de 79,49%, e, conseqüentemente, uma conversão de 82,48%, ou seja, esse resultado encontra-se bem próximo pelo estabelecido pela ANP que é de 6,0 mm<sup>2</sup>/s;

A realização de 2 tratamentos simultâneos na argila (pilarização + impregnação) ou (acidificação + impregnação) causariam mudanças significativas nas suas propriedades catalíticas e com isso haveria uma redução imediata da ação catalítica deste material;

O tipo de oleaginosa utilizada para a produção do biodiesel influencia o processo de transesterificação. O óleo de soja apresentou melhor eficiência quando comparado ao óleo de algodão nas mesmas condições de reação;

O tipo do sistema (S1 ou S2) que é utilizado para a produção do biodiesel influencia o processo de transesterificação. Apesar do comportamento dos catalisadores terem sido reproduzidos independente do sistema (equipamento) utilizado para produzir o biodiesel, o sistema S2 apresentou melhor eficiência

quando comparado ao S1, devido provavelmente o mesmo possuir agitação mecânica e alta pressão;

As informações obtidas por cromatografia gasosa confirmaram a composição química predominantemente insaturada dos ésteres de ácidos graxos, ou seja, conseguiu-se utilizando catalisadores argilosos produzir biodiesel;

Logo, conclui-se através desse estudo que foi possível obter um biodiesel utilizando argilas como catalisadores na reação de transesterificação, contudo foi necessário que a argila passe por um tratamento químico específico. Observa-se que os testes catalíticos comprovaram conversões significativas e a eficiência do uso dos materiais argilosos tratados para obtenção do biodiesel. Percebe-se que estes ainda não se encontram dentro dos parâmetros exigidos pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis- ANP. Pretende-se continuar essa pesquisa, investigando e otimizando parâmetros através de trabalhos futuros a serem realizados (Pós Doutorado).

---

**TRABALHOS FUTUROS**

---

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para realização de trabalhos futuros sugere-se:

- Continuação de um estudo mais detalhado sobre a utilização de catalisadores argilosos para produção de biodiesel;
- Estudo de outros tipos de argilas para produção de biodiesel;
- Estudar o processo de esterificação utilizando argilas;
- Realizar estudos econômicos para avaliar a viabilidade das argilas como catalisadores no processo de obtenção do biodiesel;
- Estudar outros parâmetros (temperatura, razão molar, concentração, etc.) para produzir biodiesel utilizando argilas como catalisadores;
- Estudar o tempo de vida útil desses catalisadores;
- Estudar a regeneração desses catalisadores argilosos.

---

**REFERÊNCIAS**

---

## Referências

ABREU, W. C.; PAZ, G. M.; OLIVEIRAS, J. E.; MOURA, C. V. R.; MOURA, E. M. **Aplicação de SrO/MgO como catalisador para obtenção de Biodiesel a partir do óleo usado em frituras.** 4° Congresso Norte-Nordeste de Química. 2° Encontro Norte-Nordeste de Ensino de Química, abril de 2011, Campus da UFRN – Natal.

ALMEIDA, R. M.; MENEGHETTI, S. P.; MENEGHETTI, M. R.; SOUZA, F. T. C.; ALBUQUERQUE, N. J. A. **Esterificação de Ácido Graxo Utilizando como Catalisador Heterogêneo o MoO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> para Produção de Biodiesel.** 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

BARAÚNA, O. S. **Processo de adsorção de pigmentos de óleo vegetal com argilas esmectíticas ácido-ativadas.** Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, 2006.

BATISTA, A. P.; MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. **Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.4.3, 64-71, 2009.

BEJAN, C. C. C., SILVA, A. M. **Proposta de Produção de Biodiesel em Pernambuco a Partir de Óleo de Fritura.**, Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agronômica, vol. 7, p.272-285, Recife, 2010.

BELKHADEM, F., CLACENS, J.-M., BENGUEDDACH, A. **Acidity and Catalytic Properties for the Alkylation of Aromatics of PILCs with Mixed Oxide Pillars Prepared from two different Bentonites.** Applied Catalysis A: General, v.298, pp.188-193. 2006.

BELTRÃO, N. E. M. (Org.). **O Agronegócio do Algodão no Brasil.** Brasília: Embrapa Comunicação para a Transferência de Tecnologia, v. 1, p. 455-470. 1999.

BENITA, S., ed.; **Submicron Emulsion in drug Targeting and Delivery**. Harwood Academic: Amsterdam, 1998.

BERTELLA, F.; ACORSI, M.; BIESEKI, L.; SCHERER, R. P.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; LENGLER, H. C. M. - **Pilarização de uma Argila Montmorillonita com Elevadas Concentrações da Solução de Al e Diferentes Relações argila/água**. - Departamento de Química, URI - Campus Erechim - XVII Encontro de Química da Região Sul - 18 a 20 de novembro de 2009.

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

BERTRAM, B.; Abrams, C.; COOKE, B.; **American Patent US 2005/0081436 – A1**, 2005. *BiodieselBR.com/2009*. Disponível em <http://www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/produtores-biodiesel-diesel-verde-julho-15-11-09.htm>.

CANDEIA, R. A. **Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Química. João Pessoa-PB, 2008.

CARDOSO, A. L. **Estudo Cinético das Reações de Esterificação de Ácidos Graxos Catalisadas por Ácidos de Lewis e de Brønsted para Produção de Biodiesel**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Viçosa-MG, 2008.

CHANG, C. C. & WAN, S. W. **China's Motor Fuels from Tung Oil**. *Ind Eng. Chem.* V. 39, p. 1543-1548, 1947.

COELHO, A. C. V., SANTOS, P. S., SANTOS, H. S. **Argilas Especiais: Argilas Quimicamente Modificadas – Uma Revisão**. Química Nova, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.

CONAB. **Implicações do Biodiesel Brasileiro no Complexo Soja**. Conjuntura Mensal. Biodiesel, Período: maio/2011.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. **Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel**. Energy & Fuel, v. 2185, n.19, 2005.

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

DANIELSSON, I.; LINDMAN, B. **The Definition of Microemulsion**. Colloids Surf 1981; 3:391-5.

DANTAS, M.B. **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho (Zea.maysl)**. 2006. D192e. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

DIAS, T. **Para a Pureza do Biodiesel**. REVISTA MEIO FILTRANTE. Ano VII – Edição nº 35 – Novembro/Dezembro 2008.

Dicas. zip. net/imagens/biodiesel1.gif. Química. Disponível em <http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://quimica.dicas.zip.net/imagens/biodiesel-1.gif>. Acessado em 15/ 01/10.

EMBRAPA. **Algodão no Nordeste**, 2003. Disponível em <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Algodao/AlgodaoAgriculturaFamiliar/>. Acesso em 10 de janeiro de 2010.

EMBRAPA. Disponível em: <[http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod\\_pai=2&op\\_page=294](http://www.cnpso.embrapa.br/index.php?cod_pai=2&op_page=294)> Acesso em: 29/06/2012 às 00:31.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de Biodiesel pelos Processos de Trans e Hidroesterificação, uma Avaliação Econômica**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro-RJ, 2008.

FEITOSA, A. C. **Síntese e Caracterização do  $ZnAl_2O_4$  Impregnado com CuO e KI para Obtenção de Biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharias de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande – PB, 2012.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FILHO, J. F. A.; GRECO, S. J.; JÚNIOR, V. L.; SANTOS, R.B.; CASTRO, E.V.R.; CARNEIRO, J. W. M. **Síntese e Aplicação de Novos Catalisadores de Transferência de Fase Suportado em Quitosana na Preparação de Biodiesel Via Rota Etilica**. UFF, IQ, GQ. Niterói, RJ. Sociedade Brasileira de Química (SBQ) 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. 2011.

FOLETTTO, E. L. **Modificação Estrutural de Bentonitas e sua Utilização como Agente Descorante**. Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 1081-1086, Agosto de 2000.

FOLETTTO, E. L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A. F.; PORTO, L. M. **Obtenção e Caracterização de Materiais Argilosos Quimicamente Ativados para Utilização no Descoramento de Óleo Vegetal**. Materials Research, Vol. 4, No. 3, 211-215, 2001.

FORMARIZ, T. P.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; OLIVEIRA, A. G. **Microemulsão e Fases Líquidas Cristalinas como**

**Sistemas de Liberação de Fármacos.** Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, vol.41, n° 03, 2005.

GALVÃO, L. P. F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; JÚNIOR, V. J. F.; SANTOS, A. G. D.; JÚNIOR, G.E.L. **Iodeto de Potássio Suportado em Peneiras Moleculares (SBA-15 E MCM-41) como Catalisado Básico para Síntese de Biodiesel.** Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, Brasil - *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-4, 2011.

GÉRIS, R.; SANTOS, N. A. C.; MAIA, B. A. A. I. S.; CARVALHO, V. D. C. J. R. **M. Biodiesel de Soja: Reação de transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica.** *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, 1369-1373, 2007.

GIL, A. A.; KORILI, S. A.; TRUJILANO, R.; VICENTE, M. A. **A Review on Characterization of Pillared Clays by Specific Techniques.** *Applied Clay Science*, Volume 53, Issue 2, Pages 97–105, August 2011.

GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C.- **Influência de Argilas Pilarizadas na Decomposição Catalítica do Óleo de Andiroba - UNICAMP - Instituto de Química - U.E. de Campinas - SP – Eclética Química - Volume 32, número 4, 2007.**

GUERRA, S. R. **Síntese, Caracterização e Desempenho de Argilas Pilarizadas com Zircônia na Alquilação de Benzeno com Olefinas.** Tese (Doutorado em Engenharia de Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006a.

HOAR, T. P, SCHULMAN J. H. **Transparent Water-in-oil Dispersions: the Oleopathic Hydromicelle.** *Nature* 1943;152:102-5.

HOYDONCKX, H. E.; VOS, D. E. De; CHAVAN, S. A.; JACOBS, P. A. **Esterification and Transesterification of Renewable Chemicals: Catalytic Conversion of Renewables.** Guest Editors: Herman van Bekkum and Pierre Gallezot. *Topics in Catalysis*. V. 27 (2004) 83-96.

<http://images.google.com.br/imgres?imgurl=http://www.aspta.org.br/monitoramento-da-ctnbio/algodao-roundup-ready-monsanto/2008>. **Imagens da planta do algodão**. Disponível em. Acessado em 15/01/ 2010.

<http://www.aspta.org.br/monitoramento-da-ctnbio/algodao-roundup-ready-monsanto>> Acessado em 09/12/2008

<http://www.biodieselbr.com>. Acessado em 20/02/2010.

<http://pt.wikipedia.org/wiki/Ze%C3%B3lito>. **Zeólitas**. Acessado em 18 /01/2010.

[http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web\\_sites/06-07/Biodiesel/biodieselp.htm](http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/biodieselp.htm). **Biodeisel**. Acessado em 01/11/2012.

<http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/biodiesel.pdf>. **Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em: Acessado em: 14/01/10.

IZUMI, Y.; URABE, K.; ONAKA, M.; **Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions**, Kodansha, Tóquio, 1992.

JITPUTTI, J.; KITIYANAN, B.; RANGSUNVIGIT, P.; BUNYAKIAT, K.; ATTANATHO, L; JENVANITPANJAKUL, P. **Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts**. Chemical Engineering Journal, 116 (2006) 61–66.

KLOPROGGE, J. T.; DUONG, L. V.; FROST, R. L. **A Review of the Synthesis and Characterization of Pillared Clays and Related Porous Materials for Cracking of Vegetable Oils to Produce Biofuels**. Environ Geol, 47: 967 – 981. 2005.

LEÓN, A. B. T. **Modificação Estrutural de Bentonitas Nacionais: Caracterização e Estudos de Adsorção**. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM. Porto Alegre-RS, 2002.

LIMA, L. N. D. **Obtenção de Biodiesel a partir da Mistura dos Óleos de Milho e Algodão usando Catalisador Homogêneo e Heterogêneo.** Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2008.

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

LOPES, T. J. **Desenvolvimento de Estratégias para Aperfeiçoar a Utilização de Argilas Adsorventes em Processos Industriais.** Tese de Doutorado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis-SC, 2006.

LOPEZ, D. E.; GOODWIN Jr., J. G.; BRUCE, D. A. ; LOTERO, E. **Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid and Base Catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, 295 (2), p. 97-105, 2005.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKAM, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN Jr., J. G. **Synthesis of Biodiesel Via Acid Catalysis.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 5353-5363.

LUCENA, I.L. **Otimização do Processo de Produção de Biodiesel Através da Adsorção de Água Durante a Reação de Esterificação.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE, 2008.

MA, F.; HANNA, M. A. **Biodiesel Production: a Review,** *Bioresource Technology* 70 (1999) 1-15.

MACEDO, G. A., MACEDO, J. A. **Biodiesel - Produção de Biodiesel por Transesterificação de Óleos Vegetais.** *Biotechnologia Ciência e Desenvolvimento.* n° 32. 2004.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. ASSESSORIA DE GESTÃO ESTRATÉGICA. **BRASIL PROJEÇÕES DO AGRONEGÓCIO 2010/2011 a 2020/2021**. Brasília-DF, 2011.

MARINHO, J. C. **Biodiesel Produzido a partir do Óleo de Algodão e Soja Utilizando MoO Suportadas em Argilas**. Dissertação do Mestrado. Curso de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande - PB, 2012.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 10 (2006) 248–268

MEILLE, V. **Review on Methods to Deposit Catalysts on Structured Surfaces**. Applied Catalysis A: General, Volume 315, November 2006, Pages 1-17.

MENDONÇA, C. R. B.; BICA, C. I. D.; PIATNICKI, C. M. S. **Water in Soybean Oil Microemulsions as Medium for Electrochemical Measurements**. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 14, No. 4, 628-636, 2003.

OLIVEIRA, C. G. de. **Proposta de Modelagem Transiente para a Clarificação de Óleos Vegetais - Experimentos Cinéticos e Simulação do Processo Industrial**. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis-SC, 2001.

OLIVEIRA, M. F. de; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; FERNANDES, A. P.; MORAES, M. de; STRADIOTTO, N. R.; **Simultaneous Determination of Zinc, Copper, Lead, and Cadmium in Fuel Ethanol by Anodic Stripping Voltammetry Using a Glassy Carbon–Mercury-Film Electrode**. Anal. Bioanal Chem., v. 380 p. 135-140, 2004.

PAOLO, B. **The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions**. Topics in Catalysis, February 2004, Volume 27, Issue 1-4, pp 77-82.

PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. DOS S.; NETO, P. R. C. **Utilização de Argilas para Purificação de Biodiesel**. Quím. Nova vol. 34, n. 1, São Paulo 2011.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. **Uses and Applications of Microemulsions**. Cuffent Sci., special issue 80, 8, 2001.

PEREGO, C., INGALINA, P. **Recent Advances in the Industrial Alkylation of Aromatics: New Catalysts and New Processes**. Catalysis Today, v.73: pp.3-22, 2002.

PETERSON, C. L.; COOK, J. L.; THOMPSON, J. C.; TABERSKI, J. S. **Continuous flow Biodiesel Production**. Applied Engineering in Agriculture, v. 18, N° 1, p 5-11. ISSN 0883-8542, 2002.

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**. Departamento de Química, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - Campus Erechim - Quimica Nova, Vol. 28, No. 5, 777-782, 2005.

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

PORTAL BRASIL - **BIOCOMBUSTÍVEIS**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/sobre/economia/energia/matrizenergetica/biocombustiveis>> Acesso em: 24/06/2012 às 23:05.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. **History and Policy of Biodiesel in Brazil**, Energy Policy, 2007.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA, P. R. N.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. **Cadeia do Biodiesel da Bancada à Indústria: Uma Visão Geral com Prospecção de Tarefas e Oportunidades para P&D&I**. Quím. Nova, Vol. 32, No. 3, 793-808, 2009.

REDDY, C.; REDDY, V.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G.; **Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides**. Energy and Fuels 20 (2006) 1310-1314.

REGALBUTO, J. R. **Strong Electrostatic Adsorption of Metals onto Catalyst Supports**, Catalyst Preparation: Science and Engineering, Chapter ed., New York CRC Press, 2007.

REPÓRTER BRASIL. **O Brasil dos Agrocombustíveis – Palmáceas, Algodão, Milho, Pinhão Manso. Impacto das Lavouras sobre a Terra, o Meio e a Sociedade**. Centro de Monitoramento de Agrocombustíveis. ONG Repórter Brasil, 2008.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Obtenção e Caracterização de Matérias Argilosos Quimicamente Ativadas para Utilização em Catálise**. Cerâmica 52, 260-263, 2006.

ROSSETTO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. **Caracterização de Argilas Bentonitas e Diatomitas e sua Aplicação como Adsorventes**. Quim. Nova, Vol. 32, No. 8, 2064-2067, 2009.

SANTOS, P de S. **Ciência e Tecnologia de Argilas**, vol 1, 2ª ed., Edgard Blucher: São Paulo , 1975.

SARMA, A. K.; CHOUHAN, A. P. S. **Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production: A Comprehensive Review**. Elsevier, Vol. 15, p. 4378-4399, 2011.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS R.M. **Transesterification of Vegetable Oils: A Review**. Journal of Brazilian Chemical Society, v. 9, n. 1, p.199-210, 1998.

SCHWANKE, A.; PERGHER, S. B. C.; PENHA, F. G. - **Pilarização de Argilas – Estudo da Velocidade de Agitação** - Sociedade Brasileira de Química (SBQ)- 31a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Departamento de Química – URI – Campus Erechim – 2008.

SCROCCARO, K. I. **Impregnação de Heteropoliácidos em Sílica para Esterificação do Ácido Estéarico com Metanol**. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SERRA, T. M.; SILVA, J. P. V.; SILVA, M. A.; ALMEIDA, R. M.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. **Produção de Biodiesel a Partir da Esterificação Catalítica do Óleo de Soja Empregando Óxido de Estanho Sulfatado**. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Fortaleza-CE. 30/05 a 02/06 de 2009.

SILVA, A. A. **Estudo de Argilas Organofílicas Destinadas à Separação Óleo/Água**. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Campina Grande- PB, 2005.

SILVA, A. A. **Atividade Catalítica em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos na Produção do Biodiesel Utilizando a Reação de Transesterificação a partir do Óleo de Soja**. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande - PB, Julho de 2007.

SILVA, A. A. **Novos Catalisadores a Base de Argilas para a Produção do Biodiesel**. Tese (Doutorado de Engenharia de Processo) - Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande - PB, 2008a.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA H. C. **Argilas Bentoníticas: Conceitos, Estruturas, Propriedades, usos Industriais, Reservas, Produção e Produtores/Fornecedores Nacionais e Internacionais**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3.2, 26-35, 2008b.

SILVA, C.C.C.M. **Produção de Biodiesel a partir do Óleo de Soja Utilizando Hidrotalcita como Catalisador**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ, 2008c.

SILVA, L.de.E. **Degradação Termo-Oxidativa de Biodiesel e Mistura. Caracterização Termoanálítica e Reologia**. Monografia apresentada ao programa de recursos humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH - 25) para o setor de petróleo, gás e bicomcombustíveis. UFCG, 2009.

SILVA, A. O. **Preparação e Caracterização de um Material Híbrido, à Base de Vermiculita Modificada com Quitosana, para a Remoção de Íons de Chumbo Presentes em Efluentes Sintéticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 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) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2011.

SHARMA, R.; CHISTI, Y.; BANERJEE, U. C. **Production, Purification, Characterization, and Applications of Lipase**. Biotechnol Adv, v. 19; p. 103-106, 2003.

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. C. **Emprego de Catalisadores Heterogêneos de CaO e SnO<sub>2</sub> Suportados em Cinzas de Casca de Arroz na Obtenção de Biodiesel**. *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 1-6, 2011

SOLOMONS, T. W. GRAHAM; FRYHLE, CRAIG B. **Química Orgânica**. Vol. 2, 7º Ed, RIO DE JANEIRO: LTC, 2002. 474p.

SOUSA, S. P. L.; MAZZARELLA, R. L. F.; MATTOS, M. C. S.; MARQUES, M. R. C. **Tecnologia Limpa na Reação de Isomerização do Óxido de Estireno – Uso de Argilas Pilarizadas**. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis – SC, 23 a 26 de Maio de 2011.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R. **Transformação de Triglicerídeos em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Óleoquímica**. Quim. Nova, Vol. 30, nº. 3, 667-676, 2007.

SUPLES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GODD, M.; **Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts**. Applied Catalysis A: General, 257 (2004) 213.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P. – **Método para Desenvolvimento de Viscosidade Plástica Fann em Argila tipo “Bofe” do Estado da Paraíba**. Revista Anais da Associação Brasileira de Química, 43 (3-4), 134-137,2001.

WAEKENS, B. E. **Tratamento de Efluentes Industriais Mediante a Aplicação de Argila Organofílica e Carvão Ativado Granular**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

WESTFALIA aposta no mercado sul-americano, **Revista Biodiesel**. Dezembro 2007, Nº 23 , p. 11.

XIE, W.; HUANG, X. **Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil Using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst**. Catalysis Letters, v. 107, n. 1/2, p. 53-59, fev. 2006a.

XIE, W.; PENG, H.; HEN, L. C.; **Calcined Mg-Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Methanolysis of Soybean Oil.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 246 (2006b) 24-32.

ZANETTE, A. F. **Estudo da Transesterificação do Óleo de Pinhão Manso Empregando Catalisadores Heterogêneos.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UNIOESTE. Toledo-PR, 2010.

ZHU, H.; WU, Z.; CHEN, Y.; ZHANG, P.; DUAN, S.; LIU, X.; MAO, Z. **Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process.** Chinese Journal of Catalysis, Volume 27, Issue 5, May 2006, Pages 391-39.

UFEG/BIBLIOTECA/BC