



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



TESE DE DOUTORADO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA BENTONÍTICA PARA USO COMO
SUPORTE CATALÍTICO PARA A SÍNTESE DO BIODIESEL**

POLIANA HARLANNE DANTAS FELIX

ORIENTADOR: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

Campina Grande - PB
2015

Poliana Harlanne Dantas Felix

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA BENTONÍTICA PARA USO COMO
SUPORTE CATALÍTICO PARA A SÍNTESE DO BIODIESEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito ao título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

Campina Grande – PB
2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

F316m Felix, Poliana Harlanne Dantas.
Modificação química da argila bentonítica para uso como suporte catalítico ara a síntese do biodiesel / Poliana Harlanne Dantas Felix. – Campina Grande, 2017.
143 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.
"Orientação: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo".
Referências:


1. Catalisadores Heterogêneos. 2. Atividade Catalítica. 3. Conversão em Éster. I. Araújo, Gilmar Trindade de. II. Título.

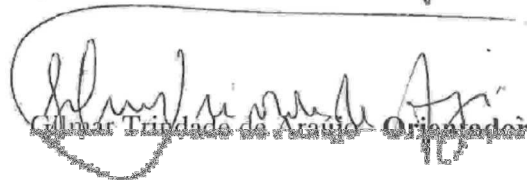
CDU 544.344'47(043)

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA BENTONÍTICA PARA USO COMO
SUPPORTO CATALÍTICO PARA A SÍNTESE DO BIODIESEL**

TESE APROVADA EM: 22 / 12 / 2015

BANCA EXAMINADORA


José Nilton Silva – Presidente da Comissão


Gilmar Trindade de Araújo – Orientador


André Luiz Pequeno de Brito – Examinador Interno


Ana Paula Trindade Rocha – Examinadora Externa


Fabíola Daniela S. Silva Nascimento – Examinadora Externa



A meus pais, Manoel Felix Neto e Luzia Dantas Felix; a meus irmãos, Pietro Harley Dantas Felix, Pierson Harlan Dantas Felix e Patrícia Harlenne Dantas Felix, por todo amor, amizade, apoio, ajuda e confiança. A meu marido, Madson Leite Lacerda, por todo amor, companheirismo e compreensão e a minha filha amada Ana Luiza, por ser essa filha tão abençoada e compreensiva.

Com muito carinho e gratidão,

DEDICO.

***“Grandes coisas fez o Senhor por
nós por isso estamos alegres”
(Salmo 126:3)***

***“Tenho-vos dito isto, para que em mim tenhais paz;
no mundo tereis aflições, mas tende bom ânimo, eu
venci o mundo.” João 16:33***

AGRADECIMENTOS

A Deus, expressão maior do amor e sabedoria, que me concedeu o dom da vida e me permitiu chegar até aqui.

A minha mãe, Luzia, e a meu pai, Felix, pela dedicação e amor e pelo apoio incondicional na realização dos meus sonhos.

A meus Irmãos Pierson, Pietro e Patrícia; a meu marido, Madson Leite Lacerda e a minha amada filha Ana Luiza, meus eternos companheiros.

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

A minha amiga Vanessa Maria, que esteve sempre presente na realização deste trabalho.

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

Aos meus amigos do LABCAB, LABSMAC e do curso de Engenharia Química, Kleberson Ricardo, Janaina Marinho, Mitshuia Bandim, Erivaldo, Jaqueline e Joelda Dantas pela companhia, apoio, momentos de alegria e compartilhamento de ideias.

À Professora Adriana Cutrim e ao Professor Andre Luiz pela paciência e orientação.

À banca examinadora pela disponibilidade e pontuações realizadas com grande relevância ao trabalho.

À UFCG, pela oportunidade do conhecimento.

À CAPES, pela oportunidade e concessão da bolsa de estudo.

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

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

A todos os colegas de curso, pela amizade, apoio e ajuda, nos momentos difíceis.

Agradeço à empresa BENTONISA por ter cedido as argilas para os meus experimentos.

Título: MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ARGILA BENTONÍTICA PARA USO COMO SUPORTE CATALÍTICO PARA A SÍNTESE DO BIODIESEL.

Autora: Poliana Harlanne Dantas Felix

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

RESUMO

A aplicação de catalisador heterogêneo para a síntese de biodiesel tem sido bastante estudada por ser de grande importância devido ao fato da possibilidade de reuso, além de permitir a utilização de diversas fontes lipídicas. As argilas têm, dentre essas uma alta eficiência, como suporte catalítico em virtude da sua capacidade de trocar cátions fixados na superfície assim como entre as lamelas, sem sofrer modificação na estrutura cristalina, com a inserção de óxidos metálicos de diversas espécies nesse tipo de material; surgem então, os novos catalisadores manométricos; logo, este trabalho, teve por finalidade, estudar e avaliar o potencial catalítico da argila Bentonítica sódica na sua forma natural e tratada quimicamente objetivando seu uso na obtenção do biodiesel. Os suportes catalíticos foram obtidos utilizando a argila bentonítica sódica como suporte, por meio de tratamentos químicos (pillarização, ativação ácida, impregnação com óxido de molibidênio). Todas as amostras catalíticas foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As curvas de difração indicaram a formação de picos característicos da estrutura do suporte e um deslocamento do pico característico, fato este atribuído ao tratamento químico ao qual foi submetido. As microscopias eletrônicas de varredura dos suportes catalíticos apresentaram uma morfologia irregular com deposição de partículas e aglomerados na superfície do material. Por EDX foram verificados os percentuais dos elementos que constituem a maior parte da composição química dos suportes, os quais são típicos de argilominerais montmorilonita e os maiores percentuais são de óxido de silício e de Alumínio, fato também observado pelo EDS. Os espectros das amostras obtidos por FTIR indicaram as bandas vibracionais que compõem as mesmas, como os grupos a Al-O, Si-O-Si, H₂O e também o óxido de molibidênio resultado do processo de impregnação por dispersão física. A síntese do biodiesel deu-se pela reação de transesterificação entre o óleo de soja com o etanol na presença dos catalisadores obtidos. Os suportes catalíticos foram avaliados por percentual de conversão do óleo em éster utilizando-se dois sistemas reacionais denominados; (S1 - Reator Batelada com Pressão Autógena e S2 - Reator Parr). Os produtos obtidos nas sínteses foram caracterizados por cromatografia gasosa; identificou-se o maior percentual de conversão em ésteres da amostra acidificada com ácido clorídrico (BSA2) utilizando o sistema S₂ com tempo reacional de 1h. Tal comportamento os potencializa como materiais promissores pois além de se mostrarem ativos, apresentaram um custo de produção relativamente mais baixo em referência a outros materiais já conhecidos e amplamente utilizados.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos, atividade catalítica, conversão em éster.

ABSTRACT

The application of a heterogeneous catalyst to the synthesis of biodiesel has been studied because it is of great importance due to the possibility of reuse, besides allowing the use of several lipid sources. The clays have a high efficiency as catalytic support due to their ability to exchange cations fixed on the surface as well as between the lamellae without modifying the crystalline structure with the insertion of metallic oxides of several species in this type of material ; Then the new gauge catalysts arise; The objective of this work was to study and evaluate the catalytic potential of the sodium bentonite clay in its natural and chemically treated form, with a view to its use in the production of biodiesel. The catalytic supports were obtained using sodium bentonite clay as a support, through chemical treatments (pillarization, acid activation, impregnation with molybdenum oxide). All the catalytic samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dispersive Energy Spectroscopy (EDS), X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDX) and Spectroscopy in the Infrared Region Fourier (FTIR). The diffraction curves indicated the formation of characteristic peaks of the support structure and a characteristic peak displacement, a fact attributed to the chemical treatment to which it was submitted. The scanning electron microscopes of the catalytic supports presented an irregular morphology with deposition of particles and agglomerates on the surface of the material. By EDX the percentages of the elements constituting the major part of the chemical composition of the substrates were verified, which are typical of montmorillonite clay and the highest percentages are of silicon oxide and aluminum, a fact also observed by EDS. The spectra of the samples obtained by FTIR indicated the vibrational bands that make up the same, such as the groups Al-O, Si-O-Si, H₂O and also the molybdenum oxide resulting from the process of impregnation by physical dispersion. The synthesis of biodiesel was due to the reaction of transesterification between soybean oil and ethanol in the presence of the catalysts obtained. The catalytic supports were evaluated by percentage conversion of the oil into the ester using two reactive systems denominated; (S1 - Batch reactor with autogenous pressure and S2 - Parr reactor). The products obtained in the syntheses were characterized by gas chromatography; The highest percentage of conversion to esters of the sample acidified with hydrochloric acid (BSA2) was identified using the S2 system with a reaction time of 1h. Such behavior potentiates them as promising materials because in addition to being active, they presented a relatively lower cost of production in reference to other materials already known and widely used.

Keywords: heterogeneous catalysts, catalytic activity, ester conversion.

LISTA DE SIGLAS

Al	Alumínio
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BSN	Bentogel – J Natural
BSNI	Bentogel – J Natural Impregnada
BSP	Bentogel – J Pilarizada
BSPI	Bentogel – J Pilarizada Impregnada
BSA1	Bentogel – J Ácida com Ácido clorídrico (HCl)
BSAC1I	Bentogel – J Ácida com Ácido clorídrico (HCl) Impregnada com MoO ₃
BSAC2	Bentogel – J Ácida com Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)
BSAC2I	Bentogel – J Ácida com Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄) Impregnada com MoO ₃
B5	5 % de Biodiesel no Diesel
B100	Biodiesel Puro
Ca	Cálcio
CERTBio	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
Cr	Cromo
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva

EDX	Energia Dispersiva de Raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agência de Proteção Ambiental
EUA	Estados Unidos da América
Fe	Ferro
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
Ga	Gálio
LabCAB	Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis
LabsMaC	Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
LEQ1	Laboratório de Engenharia Química 1 da UFCG
MCM – 41	Peneiras Moleculares Mesoporosas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
MoO ₃	Óxido de Molibdênio
Na	Sódio
PB	Paraíba
SiO ₄	Silicato tetraédrico
Ti	Titânio
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
Zr	Zircônio

Al	Alumínio
γ	Viscosidade Cinemática
K	Constante de tubo Capilar
T	Tempo
λ	Comprimento de onda dos raios incidentes
d	Distância Interlamelar
Θ	Ângulo de difração

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cronograma do percentual de biodiesel no Brasil.....	233
Figura 2 - Esquema reacional da reação de esterificação.....	277
Figura 3 - Esquema da Reação de Transesterificação dos triglicerídeos.....	288
Figura 4 - Fórmula ideal da montmorilonita.	344
Figura 5 - Estrutura da argila bentonítica.....	366
Figura 6 - Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b). Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita.	36
Figura 7 - Argilas em meio aquoso e seco.	377
Figura 8 - Esquema de pilarização.	433
Figura 9 - Fluxograma das etapas realizadas para o desenvolvimento deste trabalho.....	62
Figura 10 - Fluxograma ilustrando o processo de pilarização da argila.....	64
Figura 11 - Fluxograma ilustrando processo de pilarização da argila.....	645
Figura 12 - Ativação ácida (HCl, H ₂ SO ₄).	665
Figura 13 - Síntese do biodiesel no sistema S1.	69
Figura 14 - Reator Parr.....	700
Figura 15 - Cromatógrafo gasoso.....	722
Figura 16 - Curvas de difração de raios X das argilas (BSN) e BSNI.....	744
Figura 17 - Curvas de difração de raios X das argilas (BSP)e (BSPI).....	766
Figura 18 - (e) e (f): Curvas de difração de raios X das argilas (BSA1)e (BSA1I).....	78
Figura 19 - (g) e (h): Curvas de difração de raios X das argilas (BSA2) e (BSA2I).....	80
Figura 20 - Morfologia das argilas.	855
Figura 21 - Espectroscopia de energia dispersiva das argilas: (a) BSN, (b) BSNI, (c) BSP, (d) BSPI, (e) BSA1 e (f) BSA1I (g) BSA2, (H) BSA2I.....	89
Figura 22 - Espectroscopia na região do infravermelho das argilas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h).....	944
Figura 23 – Relação entre redução de viscosidade e conversão em éster em função da viscosidade para o sistema S1.....	1000

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel B100.....	222
Tabela 2 - Composição química referente às argilas: (BSN), (BSNI), (BSP) e (BSPI), (BSA1), (BSA1I), (BSA2) e (BSA2I).....	81
Tabela 3 - Principais absorções nos espectros do infravermelho das amostras (a,b,c,d,e,f,g,h).	955
Tabela 4 - Viscosidade e conversão para o óleo de soja e dos produtos obtidos pela síntese	98
Tabela 5 - Dados da taxa de conversão dos biodieseis com 1h e 4h.	1022
Tabela 6 - Dados da taxa de conversão dos biodieseis com 1h e 4h.....	103

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. OBJETIVOS.....	18
1.1.1 Objetivo geral.....	18
1.1.2 Objetivos específicos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 BIODIESEL	19
2.1.1 BIODIESEL NO BRASIL.....	20
2.2 ÓLEOS VEGETAIS	23
2.2.1 Óleo de soja	25
2.3 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	26
2.3.1 Reação de esterificação	26
2.3.2 Reação de transesterificação.....	27
2.3.2.1 Reação de transesterificação com metanol.....	29
2.3.2.2 Reação de transesterificação com etanol.....	29
2.3.2.3 Transesterificação metílica comparada à etílica.....	29
2.4 CATALISADORES.....	30
2.4.1 Tipos de catalisadores.....	31
2.4.1.1 Preparação de catalisadores Heterogêneos.....	33
2.4.2 Argilas	34
2.4.2.1 Argilas Bentoníticas	35
2.4.2.2 Potencial catalítico da argila para obtenção do Biodiesel.....	38
2.4.2.3 Tratamentos Químicos Na Argila.....	42
2.4.2.3.1 Pilarização	42
2.4.2.3.2 Ativação Ácida.....	47
2.4.2.3.3 Impregnação	50
2.5 CARACTERIZAÇÕES.....	51
2.5.1 Caracterizações dos materiais argilosos.....	54
2.5.1.1 Difração de Raios X	55
2.5.1.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	56
2.5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56

2.5.1.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	57
2.5.1.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 57	
2.5.2	Caracterização dos Óleos e dos Biodieseis	58
2.5.2.1	Viscosidade Cinemática	58
2.5.2.2	Cromatografia Gasosa.....	59
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1.	MATERIAIS	60
3.1.1.	Materiais argilosos.....	60
3.1.2.	Reagentes utilizados	61
3.2.	METODOLOGIA	61
3.2.1.	Pré - Tratamento da Argila “in natura”	62
3.2.2.	Metodologia para pilarização da argila natural	63
3.2.3.	Ativação da argila com os ácidos (HCl, H ₂ SO ₄).....	64
3.2.4.	Impregnação do Metal na Argila Natural, Pilarizada e Acidificada.....	65
3.2.5.	Caracterização dos Catalisadores Argilosos.....	66
3.2.5.1	Difração de Raios X (DRX)	67
3.2.5.2	Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	67
3.2.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	67
3.2.5.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	67
3.2.5.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 68	
3.2.6	Síntese do Biodiesel	68
3.2.7	Caracterização dos Biodieseis.....	71
3.2.7.1	Viscosidade Cinemática	71
3.2.7.2	Cromatografia Gasosa.....	72
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS.....	73
4.1.1.	Difração de Raio X.....	73
4.1.2.	Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	81
4.1.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura	84
4.1.4.	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	88
4.1.5.	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 94	
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E DOS BODIESEIS	97

4.2.1.	Sistema S1- Reator Batelada com Pressão Autógena.....	97
4.2.1.1.	Viscosidade Cinemática e Cromatografia Gasosa.....	97
4.3.	Otimização dos parâmetros reacionais	101
4.3.1.	Análise da Cromatografia do Biodiesel.....	101
4.3.1.1.	Sistema S1- Reator Batelada com Pressão Autógena.....	101
4.3.1.2	Sistema S2- Reator Parr	102
5.	CONCLUSÕES	105
	REFERÊNCIAS	107
	ANEXOS	123
	APÊNDICE A.....	134

1. INTRODUÇÃO

O biodiesel obtido pela reação de transesterificação apresenta redução da viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel.

Visando reduzir custos da produção de biodiesel e ultrapassar os problemas presentes no sistema de catálise homogênea, tipicamente com hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, novos catalisadores têm sido estudados, principalmente catalisadores heterogêneos, devido a benefícios como fácil remoção e reutilização (NERIS et. al, 2015).

Dentre os materiais que podem atuar como catalisadores heterogêneos nas reações de transesterificação/esterificação, as argilas são um alvo que possuem potencialmente características catalíticas favoráveis em diversas aplicações, com os catalisadores convencionais, como as zeólitas e, por serem de um custo relativamente baixo pela disponibilidade e abundância, por sua elevada área superficial e capacidade catalítica, além de seu desempenho como suporte (SILVA, 2011).

A argila, porém, na forma natural, não possui atividade catalítica sendo necessária a realização de tratamentos químicos para que elas possam ser utilizadas como catalisadores heterogêneos na obtenção do biodiesel (SÁ et. al., 2007; SILVA, 2011a; SÁTIRO, 2013, LIMA 2013).

Logo, com o intuito de melhorar a atividade catalítica, algumas modificações vêm sendo estudadas, como a pilarização, ataque ácido e impregnação, que consistem em utilizar a superfície de um material para a dispersão de outro com o objetivo de melhorar a atividade e seletividade do catalisador com a combinação de dois ou mais materiais com propriedades catalíticas relevantes (NERIS et. al, 2015).

Neste trabalho se propõe, portanto, estudar e avaliar o potencial catalítico da argila Bentonítica sódica na sua forma natural, tratada quimicamente visando à sua aplicação na obtenção do biodiesel.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem, como objetivo, avaliar o uso da argila bentonítica sódica quimicamente modificada como suporte catalítico para obtenção do biodiesel por meio da reação de transesterificação utilizando óleo de soja e a rota etílica.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterizar a argila Bentonítica sódica, na sua forma natural e, após tratamentos químicos;
- Sintetizar o biodiesel utilizando o sistema convencional variando o tempo: Reator Autoclave – S_1 e Reator Parr - S_2 , a fim de avaliar a eficiência dos catalisadores argilosos em cada equipamento;
- Verificar a eficiência dos catalisadores na conversão do óleo de soja em biodiesel;
- Utilizar o melhor suporte catalítico para otimizar o parâmetro tempo;
- Realizar, com o catalisador selecionado, a reação de transesterificação em um sistema S_2 (Reator Parr);
- Avaliar o catalisador através do percentual de conversão do óleo vegetal em éster segundo as normas da ANP.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

A história do biodiesel teve início nos finais do séc. XIX, quando Rudolf Diesel descobriu que os óleos vegetais poderiam ser utilizados como combustíveis. Em 1890, Diesel, na exposição mundial de Paris, demonstrou o protótipo de um motor movido a óleo de amendoim (KNOTHE *et al.*, 2006; SANTOS, 2007). Contudo, nos anos seguintes verificou-se que os óleos foram preteridos em relação aos derivados de petróleo pois eram econômicos e abundantes.

O Biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, obtidos por reação de transesterificação ou esterificação de triacilglicerídeos ou, ainda, ácidos graxos com um álcool de cadeia curta, podendo ser metanol ou etanol (FREITAS e PENTEADO, 2006).

A definição americana para o biodiesel é de um combustível composto de monoalquil-éster de cadeia longa de ácidos graxos, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, designado B100. É produzido tipicamente por meio da reação de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool, como metanol ou etanol, na presença de catalisadores, para se produzir monoalquil ésteres e glicerina (FREITAS e PENTEADO, 2006). Substitui, total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções.

As misturas biodiesel/diesel mineral costumam receber um atributo em sua designação, ou seja, é de consenso mundial utilizar nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. É o Biodiesel BX, em que X é a porcentagem obrigatória em volume do biodiesel na mistura, por exemplo, o eco-diesel B-20, corresponde a uma mistura; contendo 20 % (v/v) de biodiesel.

Esta fonte energética apresenta vantagens e desvantagens porém, as vantagens se sobressaem sobre as desvantagens. As vantagens do biodiesel em relação ao diesel se devem à ausência de enxofre e de gases poluentes, utilizando-se óleos vegetais como matéria-prima. O biodiesel possui alto teor médio de oxigênio, facilitando a combustão; possui maior ponto de fulgor permitindo maior segurança para manuseio e armazenamento, e menor concentração de partículas e de emissão de CO e CO₂ na atmosfera, favorecendo uma maior reciclagem maior do carbono pelas plantas por meio do processo de fotossíntese (KNOTHE *et al.*, 2006).

O biodiesel é uma das alternativas promissoras para diminuir a dependência do mundo em relação ao petróleo por se tratar de uma fonte renovável. Além da grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional, o caracteriza como alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores (SAAD, 2005; SILVA, 2011; e LEÃO, 2009)

Além de tornar-se grande vetor de redução das emissões de diversos poluentes (monóxido de carbono, enxofre), no combate ao efeito estufa, também colabora para uma diversificação maior da matriz energética brasileira, exemplo mundial na utilização de energias renováveis.

2.1.1 BIODIESEL NO BRASIL

A ANP definiu pela portaria nº 255/2003 o significado do biodiesel como: “Combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais e/ou gorduras animais e designado B100”.

A utilização de biodiesel como combustível tem gerado expectativas promissoras no mundo inteiro; no Brasil, os efeitos positivos são em razão de suas vantagens como um dos países de alta produção de grãos, vastas áreas agricultáveis e de mão-de-obra disponível. Além disso, possui muitas espécies de oleaginosas domesticadas e nativas com grande possibilidade para

exploração de óleos vegetais por regiões geográficas diferentes (KNOTHE *et al.*, 2006).

O Brasil, devido às suas imensas extensões territoriais associadas às excelentes condições climáticas, é considerado um país privilegiado para a exploração da biomassa para fins alimentícios e químico-energéticos, o que proporciona as maiores vantagens para liderar a produção mundial de biocombustíveis (etanol e biodiesel), promovendo a substituição de pelo menos 60 % da demanda mundial atual de óleo diesel mineral.

Por outro lado, as diversidades sociais, econômicas e ambientais, geram distintas motivações regionais para a produção e consumo de combustíveis da biomassa, especialmente quando se trata do biodiesel e os aspectos de demanda crescentes por alimentos.

Logo, o biodiesel surge, no Brasil, como alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo e um novo mercado para as oleaginosas, reforçando o protagonismo do Brasil nos acordos e compromissos internacionais de respeito ao meio ambiente e mudanças climáticas, contribuindo para que o mesmo compre menos óleo diesel de petróleo de países estrangeiros e também deixe de exportar grãos in natura, esmagando e produzindo óleo e farelo dentro do país.

Além das vantagens ambientais e econômicas, a produção de biodiesel brasileiro inova pelos benefícios sociais pois produzir biodiesel gera trabalho e renda, tanto no campo, quanto na indústria. Além do cultivo da matéria prima criar oportunidades de trabalho e geração de renda na agricultura familiar, estimulando a inclusão social em todas as regiões do país (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008).

As matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel são os óleos vegetais, as gorduras animais e óleos e gorduras residuais; entretanto, as principais fontes, para síntese de biodiesel, são obtidas de óleo vegetal, dentre os quais se destacam a soja, o algodão, a mamona, o dendê, a amêndoa do coco de babaçu, o girassol e o amendoim (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008).

Desde o mês de janeiro de 2010 o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5 % de biodiesel. Regra esta estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de

2 % para 5 % o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel, segundo a Figura 1. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2012).

Para que o biodiesel atenda as especificações para ter seu uso em motores de ciclo diesel são necessárias as seguintes especificações (Tabela 1):

Tabela 1 - Especificações do biodiesel B100

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	BRASIL ANP 14/2012 LIMITE
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850 a 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 a 6,0
Teor de água, máx.	mg/kg	380
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de conversão éster, mín	% massa	96,5
Resíduo de carbono, máx. (100% da amostra)	% massa	0,050
Cinzas sulfatadas, Max	% massa	0,020
Enxofre total, Max	mg/kg	10
Sódio + Potássio, Max	mg/kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5
Fósforo, Max.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25

Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,80
Diacilglicerol, max.	% massa	0,20
Triacilglicerol, Max	% massa	0,20
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	H	6

Fonte: ANP (2012)

Figura 1 (a) e (b) - Cronograma do percentual de biodiesel no Brasil



Fonte: Ministério do desenvolvimento agrário



Fonte: Revista Biodiesel, 2009

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais e gorduras são lipídios que formam uma classe de macromoléculas com característica principal, sua insolubilidade em meio aquoso, ou seja, são substâncias hidrofóbicas e sabidamente reconhecidas como fontes de reserva de energia pelos organismos vivos e que podem ser de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas a partir da

condensação entre glicerol e ácidos graxos em moléculas de triglicerídeos ou triacilglicerois.

Esta é uma definição simples para os óleos vegetais, visto que uma definição criteriosa não tem sido relatada, a rigor, na literatura consultada. Além dos óleos vegetais existem os fosfolipídios e os esteróis que são lipídios estruturais presentes nas membranas biológicas (NELSON e COX, 2006).

O óleo vegetal é extraído dos vacúolos das sementes ou grãos de vegetais, frequentemente conhecidos como oleaginosas, através de processo mecânico, por solventes apolares, como hexano ou sistema misto (mecânico e solvente). Outros grãos, como arroz, milho, algodão e maracujá, também produzem óleos vegetais de excelente qualidade como subprodutos de alto valor agregado. Esses vegetais têm teores de óleo inferiores a 20 % (m/m) em massa de material seco razão por que, não são classificados como plantas oleaginosas.

Os óleos destinados ao consumo humano são submetidos a um processo de refino cuja finalidade é melhorar sua aparência, sabor, odor e estabilidade, por remoção de alguns componentes como ácidos graxos livres, proteínas, corantes naturais, umidade e compostos voláteis e inorgânicos, que interferem em sua qualidade (FEREIDOOON, 2005).

Os ácidos graxos que compõem um óleo vegetal possuem estrutura derivada de um hidrocarboneto com um número par de átomos de carbono, em geral de 12 a 24, podendo ser cadeias saturadas ou insaturadas com dupla ligação, com isomeria conformacional cis.

O estado de oxidação dos ácidos graxos é muito parecido com os combustíveis fósseis. Neste caso em particular, os ácidos graxos são moléculas altamente reduzidas. Uma observação significativa de vez que a oxidação completa dos ácidos graxos em CO₂ e H₂O no interior das células é exotérmica e de forma análoga; isto ocorre de forma parecida nos motores de combustão interna quando de maneira rápida e controlada (KNOTHE *et al.*, 2006).

As alternativas para a obtenção de óleos vegetais como matéria-prima para a produção de biodiesel, são diversas e dependem das espécies cultivadas em cada região. Entre essas oleaginosas, será utilizado, neste trabalho o óleo de soja tendo, como vantagem sua grande produção e disponibilidade no país.

2.2.1 Óleo de soja

A soja pertence à família das leguminosas, plantas cuja semente se encontra dentro de vagens. É um dos produtos agrícolas mais antigos que o homem conhece. Nativa da China, explorada há mais de 5000 anos, é uma das plantas mais antigas cultivadas com destaque no setor econômico, sendo o Brasil o segundo maior produtor mundial, perdendo apenas para os Estados Unidos (WEBER, 2007); por outro lado, possui excelente capacidade de adaptação, semelhante ao cultivo de feijão, preferindo terras sílico-argilosas férteis, nunca úmidas nem ácidas podendo, ainda, ser semeadas duas vezes ao ano, de setembro-outubro e/ou fevereiro-março.

Da soja produzida no Brasil 40 % são exportados em grãos, principalmente para a Europa e a China. Os outros 60 % são esmagados: cerca de 20 % são transformados em óleo, 77 % em farelo e o restante entra em outras formas de alimentação.

Aproximadamente 80 % do óleo de soja produzido no Brasil são destinados ao mercado interno, ricos em ácidos graxos poli-insaturados e em compostos que apresentam importantes efeitos benéficos à saúde humana e animal em virtude de possuir elevada quantidade de ω -3 (linolênico), o qual reduz triglicerídios e controla arteriosclerose, apresentando-se também como importante fonte de proteína; suas sementes contêm cerca de 40% de proteína enquanto a carne de vaca e do peixe fornece apenas 18% ,haja vista poder ser utilizado também para síntese de biodiesel (EMBRAPA SOJA, 2007; BELTRÃO e VALE, 2007; MAPA, 2013).

No momento apenas a soja é cultivada em escala suficiente para a produção comercial de biodiesel, de vez que cerca de 90 % da atual produção brasileira de óleos vegetais provém dessa leguminosa (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008).

2.3 SÍNTESE DO BIODIESEL

O biodiesel pode ser obtido por diferentes tipos de processos, tais como: pirólise (craqueamento térmico), microemulsões, hidroesterificação (hidrólise e esterificação) e transesterificação.

A transesterificação da matéria-prima é a melhor rota para a produção do biodiesel, sobretudo porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos são próximas daquelas do diesel. Além de que este processo, embora relativamente simples, reduz não apenas a massa molecular para um terço em relação ao triglicerídeo mas também a viscosidade e ainda aumenta a volatilidade (PINTO *et al.*, 2005, POUSA, 2007; GERIS e COLABORADORES, 2007).

A diferença entre as reações de esterificação e transesterificação, está na qualidade da fonte lipídica a ser utilizada haja que a transesterificação exige fontes lipídicas refinadas, de alto custo agregado, o que encarece o produto final. Entretanto, a reação de esterificação permite o uso de fontes lipídicas de baixo valor econômico e de elevada acidez, tais como, óleo de fritura e gordura animal (POUSA, 2007; SILVA 2011).

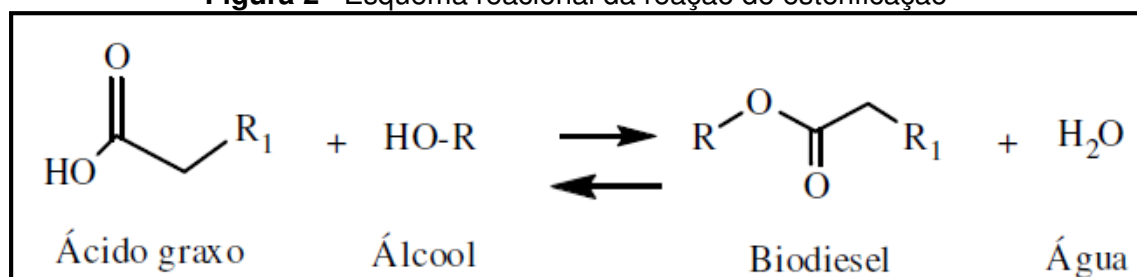
2.3.1 Reação de esterificação

A esterificação consiste na reação de uma fonte lipídica de elevado teor de ácidos graxos, ou seja, óleo não refinado ou usado, com um álcool na presença de um catalisador ácido. Como produto final tem-se éster alcoólico e água.

O processo de obtenção de ésteres é formado a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um radical alcoxila (-OR). Reações de esterificação são exemplos clássicos de reações reversíveis; cuja reação inversa é conhecida como hidrólise, conforme mostrado na figura 1 (SERRA, 2010).

O desenvolvimento de catalisadores eficazes para a esterificação de ácidos graxos pode contribuir significativamente para o aumento do escopo de matérias primas que possam ser empregadas na produção de biodiesel. A substituição de catalisadores corrosivos líquidos e poluentes convencionais por catalisadores alternativos como ácidos sólidos ou outros ácidos de Lewis, pode atender a demanda por uma tecnologia mais limpa (CORMA *et al.*, 1998).

Figura 2 - Esquema reacional da reação de esterificação

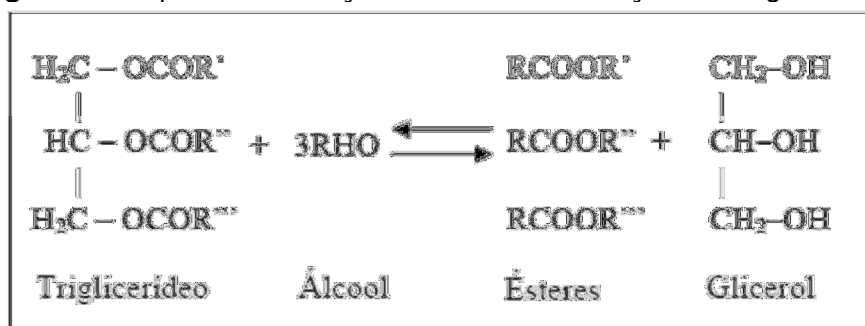


Fonte: SERRA (2010)

2.3.2 Reação de transesterificação

A reação de transesterificação, também denominada de alcoólise, é a etapa de conversão propriamente dita do óleo ou gordura em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constitui o biodiesel. Este processo de síntese tem a finalidade de reduzir a viscosidade do óleo vegetal, o que favorece problemas diversos aos motores de ciclo diesel, além de outras vantagens técnicas, como redução da poluição em virtude da emissão de gases tóxicos.

Figura 3 - Esquema da Reação de Transesterificação dos triglicerídeos



Fonte: DEMIRBAS, 2006

A reação de transesterificação (Figura 3), pode ser conduzida por uma variedade de rotas tecnológicas em que diferentes tipos de catalisadores podem ser empregados, como: bases inorgânicas (hidróxidos de sódio e potássio e bases de Lewis), ácidos minerais (ácido sulfúrico), resinas de troca iônica (resinas catiônicas fortemente ácidas), argilominerais ativados, hidróxidos duplos lamelares, superácidos, superbases e enzimas lipolíticas (lipases) (Schuchardt *et al.*, 1998; Ramos *et al.*, 2003).

Na transesterificação de óleos vegetais usa-se geralmente, como catalisador, o hidróxido de potássio ou o hidróxido de sódio, via catálise homogênea, ou seja, o catalisador está na mesma fase dos reagentes, sendo difícil a recuperação do catalisador depois que ocorre a reação.

Quando se trata da catálise heterogênea, na qual o catalisador é um sólido, sua recuperação é facilitada podendo, desta forma, diminuir os custos do processo, pois o catalisador pode ser utilizado mais de uma vez na obtenção de biodiesel. Uma vantagem adicional é a obtenção de um produto de melhor qualidade, isento de resíduos de catalisador, que são prejudiciais ao desempenho dos motores.

Ressalta-se que muitos catalisadores heterogêneos como por exemplo; enzimas, zeólitas, resinas de troca iônica, óxidos (CaO, SnO₂, MoO₃, NiO) também estão sendo estudados para este fim (PINTO *et. al.*,2005; DONADEL, 2010; SOARES *et. al.*, 2012, SILVA, 2011).

2.3.2.1 Reação de transesterificação com metanol

O metanol é um álcool muito utilizado na síntese de biodiesel devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triacilglicerídeos em ésteres. Além disso, tem um custo menor e é utilizado em pequeno excesso no processo. Entretanto, apresenta algumas desvantagens: alta toxicidade, sintetizado de fontes não renováveis e o país não tem autossuficiência na sua produção (SILVA, 2012).

2.3.2.2 Reação de transesterificação com etanol

Na reação de transesterificação o uso do etanol, apesar de apresentar desvantagens técnicas e econômicas, como a difícil separação do biodiesel/glicerina e como o alto custo, torna-se atrativo, do ponto de vista estratégico e ambiental, Visto que o Brasil é considerado como o maior produtor desse álcool, o qual possui como características favoráveis, baixa toxicidade e produção a partir de fontes renováveis (cana de açúcar) (SILVA, 2012).

2.3.2.3 Transesterificação metílica comparada à etílica

Em vários países como, por exemplo, Europa e nos Estados Unidos, o biodiesel é produzido pela rota metílica. O metanol (álcool metílico) é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis não-renováveis, isto é, ele é normalmente encontrado como subproduto da indústria do petróleo; entretanto, o metanol, em quantidades menores, pode ser obtido através da biomassa por destilação seca da madeira, fermentação e gás de síntese (LIMA, 2004; LEÃO 2009).

Já o etanol é de origem renovável; apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável ao contrário do metanol que, por sua vez, tem

uma toxicidade elevada, trazendo malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer, além de maiores riscos de incêndio por produzir chama invisível (RAMOS, 2009).

No Brasil, a rota etílica tem sido a preferida em virtude da oferta do etanol, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes para o abastecimento do etanol em relação ao abastecimento de metanol podem, em certas situações, influenciar a escolha.

Além disto, a opção pelos ésteres etílicos resulta em biodiesel de melhores propriedades, amplia suas eventuais aplicações de mercado e oferece uma série de benefícios socioambientais, que podem atuar como elementos indutores em um mercado cada vez mais ávido por soluções ambientalmente corretas em toda a cadeia de produção (RAMOS, 2009).

Mesmo que o biodiesel de metanol tenha mais credibilidade no mundo, não conseguirá competir com a escala de oferta do etanol no Brasil cujas demandas de combustível são, respectivamente 44 % para o Sudeste, 20 % para o Sul, 12 % para o Centro-oeste, 15 % para o Nordeste e 9 % para o Norte (FREITAS e PENTEADO, 2006). Logo, a estratégia de uso do metanol pode ser utilizada sob o aspecto técnico-econômico como por exemplo, para atender a demanda de países como Estados Unidos.

Considera-se, entretanto, o uso de etanol sob outros aspectos, como ambientais, econômicos, políticos e sociais, valendo-se principalmente da maior disponibilidade do etanol no Brasil.

2.4 CATALISADORES

Catalisador é uma substância química que não participa da reação química. Diminui a energia de ativação e aumenta sua velocidade da reação. O catalisador acelera a reação, mas não altera a composição química dos reagentes e produtos envolvidos, porém o produto formado é influenciado pela seletividade do catalisador, que consiste em orientar a reação para um ou mais

produtos desejados (SOBRINHO *et al.*, 2006; SHMAL, 2011; MARINHO, 2012).

Os catalisadores são utilizados nos mais diversos setores industriais como, por exemplo, na química básica para as sínteses do ácido nítrico e sulfúrico; na indústria petroquímica, na síntese de intermediários químicos e poliméricos; na indústria do refino em reações de hidro tratamento e craqueamento catalítico e no combate à poluição ambiental, reduzindo a emissão de poluentes como NO_x, CO e hidrocarbonetos gerados pela indústria petrolífera e pelos motores a combustão (SILVA *et. al.* 2008).

2.4.1 Tipos de catalisadores

Quanto à natureza físico-química, os catalisadores podem ser classificados como homogêneos (ácidos, básicos) e heterogêneos (zeólitas, lipases, argilas, óxidos). Catalisadores são ditos homogêneos se estiverem presentes na mesma fase dos reagentes, ou seja, tais espécies estão presentes como solutos num líquido reacional.

Por outro lado, catalisadores heterogêneos são aqueles presentes numa fase diferente daquela dos reagentes. Os catalisadores homogêneos mais eficientes para esse propósito são os catalisadores alcalinos como: KOH e NaOH (FERRARI *et al.*, 2005; CONCEIÇÃO *et al.*, 2005), e os heterogêneos podem ser: zeólitas, lipases, argilas, sílica, alumina ou suportes orgânicos com resina, celulose e quitosona.

O emprego de catalisadores homogêneos como ácido sulfúrico, leva a uma cinética da reação muito lenta quando comparada com os catalisadores alcalinos (GUERRA, 2009; SÁTIRO, 2013).

Outro inconveniente na utilização dos catalisadores ácidos tem a ver com a sua remoção do biodiesel, visando prevenir possíveis danos às partes integrantes dos motores.

A catálise básica, pelo contrário, muito rápida, obtém excelentes rendimentos; no entanto, tem o inconveniente de ser sensível à presença de

água e de ácidos graxos livres, os quais consomem o catalisador e levam à formação de geis e sabões. Tais formações dificultam a utilização de regime de funcionamento contínuo processual.

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos ativos em reações de produção de biodiesel traz, no entanto, uma série de vantagens ao processo como: maior facilidade na separação dos produtos no final da reação, possibilidade de recuperação e reutilização dos catalisadores e de condução da reação em regime contínuo (SÁ *et. al.*, 2007).

A maior facilidade de separação dos produtos no final da reação leva a uma redução significativa no volume de efluentes líquidos gerados, sobretudo com a minimização do uso de água que é empregada em grandes quantidades nos processos baseados em catalisadores homogêneos para neutralização do catalisador.

Outra vantagem é que esses catalisadores não favorecem a saponificação nem a corrosão, além de poder reutilizar o catalisador na mesma reação e produzir a menor quantidade possível de produtos indesejados ou de eliminar a etapa de neutralização do catalisador.

De forma geral, os catalisadores heterogêneos podem ser utilizados puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. O processo de impregnação da fase ativamente catalítica sobre a superfície da matriz é comumente baseado na utilização de uma fase líquida, gel ou solução, contendo uma fase sólida, previamente sintetizada, dispersa no meio reacional.

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 a alumina. Este suporte, ou fase inerte, permite que a fase ativa exista como nanopartículas que são resistentes à sinterização.

Suportes catalíticos à base de óxidos de zircônio, titânio, cério, alumínio, silício, nióbio e zinco, são usados com frequência na síntese do biodiesel. Esses suportes devem possuir as mesmas características observadas nos sistemas catalíticos, tais como: atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica (ANJOS *et al.*, 2004, SALES, 2009).

Dentre os catalisadores heterogêneos (óxidos mistos, zeólitas e materiais nanoestruturados) citados na literatura, o uso de argilas merece destaque pois catalisadores à base de argila podem ser considerados bastante promissores devido à sua alta versatilidade, propriedades facilmente manipuláveis, seletividade, baixo custo da matéria-prima, facilidade de recuperação e reutilização, etc (VACCARI, 1999; SERRA, 2010, SHMAL, 2011).

2.4.1.1 Preparação de catalisadores Heterogêneos

A preparação de um catalisador compreende um determinado número de operações unitárias cujas ordenação e condições operatórias variam conforme se trata de um catalisador mássico (metais óxidos, óxidos mistos, zeólitas e materiais nanoestruturados), ou de um catalisador suportado (SANTOS, 2007; SHMAL, 2011).

Catalisador suportado é constituído por duas fases, sendo uma fase o suporte e a outra o material ativo, obtido por impregnação, precipitação ou precipitação por deposição. Geralmente o suporte não é uma fase ativa mas serve para aumentar a área e dispersar a fase ativa. A fase ativa pode ser um metal ou um óxido, que é o componente ativo para interagir com as moléculas durante a reação química. Os suportes mais usados são: alumina, sílica, carbono (SHMAL, 2011).

Quando os catalisadores são preparados por impregnação, são chamados de catalisadores suportados. A fase ativa está dispersa num suporte inerte ou que constitui uma segunda fase ativa. O suporte transmite ao catalisador, sua morfologia, textura e resistência mecânica.

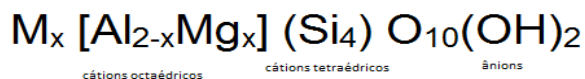
Assim, neste caso, a dispersão da fase ativa no suporte depende da concentração das soluções, tipo de solvente, temperatura, agitação, secagem e tratamentos térmicos. No caso de o suporte ser inativo, sob o ponto de vista catalítico, o catalisador será monofuncional e se for ativo, denominar-se-á de bifuncional (SANTOS, 2007).

2.4.2 Argilas

Argilas têm sido úteis à humanidade desde os primórdios da civilização. Há dez mil anos, o homem já produzia utensílios e adornos a partir de barro. As argilas fazem parte de quase todos os tipos de solo e também podem ser encontradas no estado puro, em depósitos de minérios (SOUZA SANTOS, 1975; SOUZA SANTOS, 1998; SILVA, 2008).

O termo argila é utilizado para um material natural de textura terrosa e de fina granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água. É finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais, podendo conter minerais (silicatos hidratados de Al, Fe e Mg), matéria orgânica e outras impurezas. Um exemplo de argilomineral montmorilonita pode ser observado na figura 4, observando-se a fórmula proposta por (SOUZA SANTOS, 1975).

Figura 4 - Fórmula ideal da montmorilonita



As argilas são compostas essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um grupo de substâncias denominadas argilominerais, que são silicatos hidratados de alumínio e/ou magnésio contendo teores significativos de ferro, níquel, cromo e outros cátions na estrutura peculiar dos argilominerais, que geram uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos (RODRIGUES *et. al.*, 2004; SANTOS, 2013).

São vários os fatores que fazem das argilas um dos produtos naturais mais utilizados na atualidade: seu baixo custo, os diferentes tipos e a forma em que são encontradas na natureza e a sua abundância.

Argilas e minerais de argila têm sido e continuam a ser um dos minerais industriais mais relevantes e são amplamente utilizados em muitas facetas da nossa sociedade. Elas são imprescindíveis na geologia, agricultura, aplicações ambientais construção, engenharia, indústrias de processo e aplicações tradicionais são muitas. Algumas das mais influentes incluem cerâmica, papel, tintas, plásticos, fluidos de perfuração, transportadores de produtos químicos, descoloração e catálise.

Tanto os diferentes tipos de argilas como cada uma das variedades de argilominerais possuem um nome específico, dentre as quais se destacam as que são utilizadas em grande escala pelas indústrias de químicas, como: caulim, “ballclay” (argila plástica para Cerâmica Branca), argila refratária, bentonita, terra fuller, argila para fins de construção civil (cerâmica vermelha e cimento), vermiculita, talco, pirofilita e amianto ou asbesto (COELHO *et al.*, 2007).

2.4.2.1 Argilas Bentoníticas

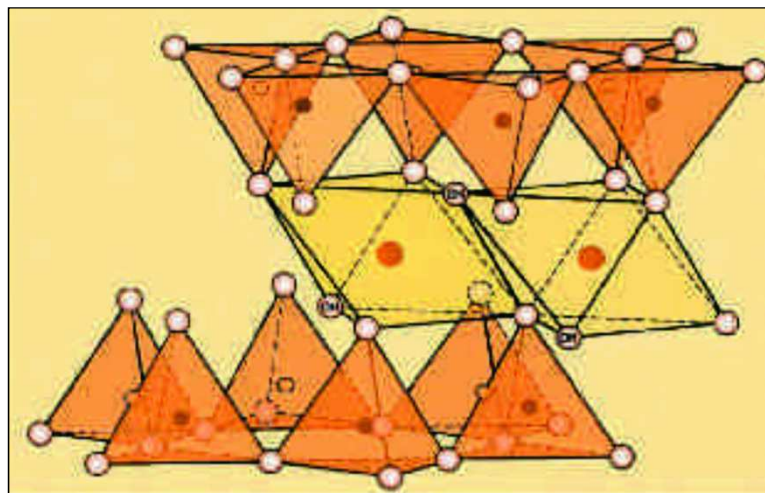
Argila bentonita é formada pela desvitrificação e alteração química de cinzas vulcânicas. É definida como uma argila constituída essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas. As esmectitas são argilas do grupo dos alumino-silicatos de sódio, magnésio, potássio, ferro, lítio e cálcio que possuem como principal argilomineral a montmorilonita.

Os argilominerais desse grupo são constituídos por duas folhas de tetraedros de silicato com uma folha central de octaedros de alumínio unidas entre si por oxigênio, comum às folhas e de forma natural constituída essencialmente por partículas cristalinas com dimensões geralmente abaixo de 2µm.

O grupo das esmectitas possui a capacidade de trocar cátions fixados na superfície e entre as camadas sem sofrer modificação na estrutura cristalina. Essa facilidade depende da valência, da concentração, da dimensão e da hidratação da argila (SOUZA SANTOS, 1975; DANTAS *et al.*, 2012).

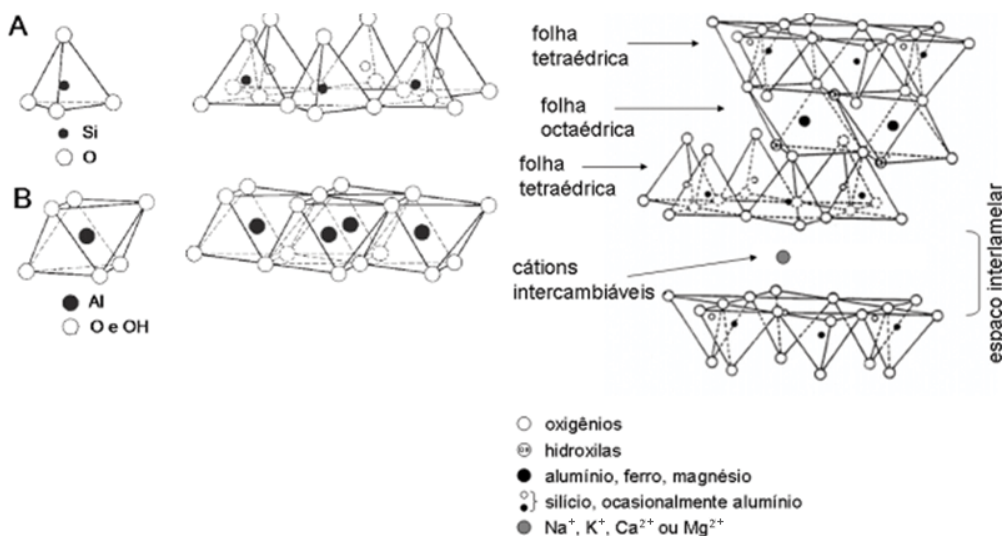
A denominação bentonita foi dada no ano de 1898 por Knight, em Fort Benton – Wyoming, por ser uma rocha precursora de uma argila plástica coloidal encontrada em camadas cretáceas em Wyoming- EUA (OLIVEIRA, 2003;CAMPOS, 2007; SOUZA SANTOS, 1975), como pode ser observado nas Figura 5 e 6.

Figura 5 - Estrutura da argila bentonítica - filossilicatos 2:1, estruturas constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por átomos de oxigênio



Fonte: <http://www.vulgel.com.br/recursos-minerais>

Figura 6 - Diagrama esquemático de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b). Diagrama esquemático geral de argilas do tipo esmectita



Fonte: NETO ALBUQUERQUE ET. AL. (2009)

A classificação das bentonitas é realizada segundo seus cátions trocáveis esses cátions trocáveis podem ser sódio ou cálcio, chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente.

As bentonitas cálcicas, também chamadas de policatiônicas, quando expostas ao meio aquoso as partículas continuam unidas umas às outras e quantidade de água adsorvida é limitada, pois se precipitam rapidamente; logo essas argilas não incham na presença de água.

As bentonitas sódicas, por sua vez, incham na presença de água. Essa adsorção promove a delaminação das partículas proporcionando, a essas argilas, que incham em água, usos tecnológicos (FERREIRA, 2009). Uma das formas de se caracterizar a bentonita é baseada na sua capacidade de inchamento quando se adiciona água visto que ao entrar em contato com água, os pacotes de argila vão se separando à medida que a água penetra entre as camadas (COELHO et. al, 2007). Este fenômeno pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 – Argilas bentoníticas sódica e cálcica em meio aquoso e seco



Fonte: AMORIM (2003)

As argilas bentoníticas têm diversas aplicações industriais, como na confecção de materiais de alto valor agregado, de cosméticos e fármacos, de tintas de emulsão, de vernizes, de fertilizantes de solos, de descoramento de

óleos e graxas, uso como aglomerantes para areias de fundição, em aerossóis, em colas e adesivos, em látex de borracha, na clarificação de cervejas e vinhos, em esmaltes cerâmicos, e em produtos para toalete, em produtos de limpeza doméstica, para eletro-deposição, para revestimento de agregados como agente catalítico de craqueamento, fabricação de argilas organofílicas, dentre outras. As bentoníticas sódicas se destacam pela sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares e na Paraíba apresenta-se como o principal Estado produtor de bentonita do país, 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. A quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 79,34% da produção nacional, enquanto que a Bahia produz 15,12% e São Paulo 4,69%. Logo, a argila se torna relevante fonte de renda para o Estado da Paraíba. (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2014).

2.4.2.2 Potencial catalítico da argila para obtenção do Biodiesel

Diversos trabalhos têm sido conduzidos no intuito do desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação, tais como o uso de zeólitas, óxidos de magnésio, de nióbio, argilas naturais ou modificadas quimicamente por pilarização, acidificação e/ou impregnação.

Dentre tais catalisadores as argilas modificadas quimicamente se apresentam atraentes para utilização como catalisadores heterogêneos, pois possuem alta área superficial, propriedades ácido-base e redox ajustáveis, além da estabilidade térmica.

Há expectativas de que os catalisadores preparados a partir de argilas naturais possam aumentar a atividade e o tempo de vida útil do catalisador, já que a estrutura lamelar confere uma distribuição mais homogênea à fase ativa.

Vários são os estudos que objetivaram a aplicação de argilas como catalisadores, dentre os quais citamos algumas pesquisas:

Lima (2013), que destacou a reutilização da argila vermiculita modificada quimicamente como base para preparação de catalisadores. Os catalisadores obtidos foram submetidos ao teste reacional, utilizando um sistema denominado Reator Batelada com pressão autógena. As autoclaves do sistema foram colocadas em estufa a 200 °C, por 4 horas.

Na reação foram utilizados óleo de algodão e de soja comercial e álcool etílico absoluto a uma razão molar óleo/álcool de 1/12 e 5 % de catalisador. Foram utilizados os catalisadores Vermiculita “In Natura” (VN), Vermiculita Natural Impregnada (VI), Vermiculita Natural Impregnada (VNI), Vermiculita Pilarizada (VP), Vermiculita Pilarizada Impregnada (VPI), Vermiculita Ácida (VA) e Vermiculita ácida impregnada (VAI) para o sistema 1 (S1) - reator em batelada de pressão autógena, o produto obtido pelo S1 por meio do catalisador VNI obteve o melhor desempenho na conversão em éster 51,51% e 51,75 %, para óleo de soja e óleo de algodão, respectivamente.

Em seguida foi avaliada a reutilização do catalisador VNI na reação de transesterificação, via etanol, para o óleo de soja, obtendo-se uma conversão em éster de 47,25 %, para a primeira reação. Observou-se também que o catalisador estava ativo para a segunda reação, alcançando-se uma conversão em éster de 45,94 %.

Após os testes de reutilização, o catalisador VNI teve seu desempenho avaliado em um sistema com agitação e temperatura de 200° C. O catalisador VNI atingiu conversão em éster etílico de 81,09 % para o óleo de soja e, 79,71 % para o de algodão.

Sátiro (2013) avaliou a aplicação da argila Atapulgita como catalisador, na forma natural, e após tratamentos químicos (pilarização, ativação ácida com ácido clorídrico, e impregnação com MoO₃) para obtenção do biodiesel por meio da reação de transesterificação, utilizando o óleo de soja. O processo de impregnação com MoO₃, foi realizado por meio de dispersão física, utilizou-se 10g de argila e 7,5 % de óxido de molibdênio; em seguida, foi calcinada por 4 horas na temperatura de 550 °C.

A ativação ácida da argila foi realizada utilizando-se uma relação massa de argila/volume da solução de ácido clorídrico, 6 Mol/L, de 1/10g.mL⁻¹, submetida a uma temperatura de 90°C, por 2h, em uma estufa.

Os catalisadores, após receberem os tratamentos químicos, foram caracterizados por Difração de Raios X, Energia Dispersiva de Raios X e Micrografias Eletrônicas de Varredura.

As sínteses de biodiesel utilizando os catalisadores foram realizadas por três sistemas:

- sistema 1 - reator batelada com pressão autógena;
- sistema 2 - reator batelada com pressão controlada e agitação e;
- sistema 3- reator Parr 4842.

Em todos os sistemas foram usados uma razão óleo: álcool de 1:12, e temperatura de 200° C, pelo período de 4 horas; em seguida, os biodieseis foram caracterizados e avaliados por medidas de viscosidade cinemática e por cromatografia gasosa.

Os resultados obtidos foram satisfatórios para obtenção do biodiesel partindo de um catalisador tratado quimicamente pois o catalisador Atapulgita ácido impregnado apresentou o melhor potencial catalítico, para o sistema com o reator Parr demonstrando um rendimento de conversão em éster de cerca de 82 % e viscosidade cinemática de 7,75 mm²/s, para óleo de soja.

Marinho (2012) avaliou o potencial catalítico das argilas bentonítica natural, natural impregnada com óxido de molibdênio, pilarizada e a pilarizada impregnada com o mesmo metal para obtenção do Biodiesel. Utilizando uma razão molar óleo/álcool de 1/12 e 5 %, de catalisador por meio da reação de transesterificação etílica, com os óleos de soja e de algodão em dois sistemas reacionais, sendo o sistema 1 representado pelo reator de batelada de pressão autógena e o sistema 2 um reator químico com pressão e agitação controladas.

Os biodieseis obtidos das sínteses foram caracterizados por viscosidade cinemática e cromatografia gasosa. Após as caracterizações do produto obtido o que apresentou melhor desempenho catalítico foi a amostra pilarizada impregnada com óxido de molibdênio, alcançando conversões acima de 53,69%, no sistema 1, e 54,80% ,para o sistema 2, utilizando o óleo de soja.

O resultado para viscosidade cinemática da argila pilarizada impregnada foi 15,22 e 21,80 mm²/s para os sistemas 1 e 2, respectivamente.

Sá et. al. (2011), testaram 15 catalisadores à base de argilas bentoníticas em dois sistemas A e B, ambos montados e desenvolvidos no laboratório do CPTECH/BENTONISA, para a produção de biodiesel via rota etílica a partir de óleo de soja comercial.

No sistema A utilizou-se um balão volumétrico com rolhas, misturando-se 100,0 g do óleo de soja, 31,0 g de álcool etílico absoluto e 5 % do catalisador (argila), mantendo a temperatura entre 80 e 100 °C, sob agitação magnética durante 30 minutos.

O sistema B era constituído por um reator em aço inox Fann HDPT e uma estufa rotativa Fann, com controlador digital. Para a preparação das reações de transesterificação foram adicionados 100,0 g do óleo de soja, 31,0 g do álcool etílico e 5 g do catalisador (argila), em um reator Fann HDPT do tipo autoclave, feito de aço inox, com volume útil de 350 ml e pressão autógena.

Para o sistema A todas as composições de biodiesel apresentaram viscosidades próximas às do óleo de soja; entretanto, observou-se que as composições dos biodieseis C11 e C12 apresentaram viscosidades mais baixas com reduções de viscosidade de 37,2 % e 55,8 %, respectivamente, em relação ao óleo de soja, evidenciando que essas composições apresentaram transesterificação parcial dos ácidos graxos do óleo de soja.

A partir da análise qualitativa de cor do óleo definiu-se que o sistema mais adequado para a produção de biodiesel foi o sistema B, segundo a metodologia do CPTECH/BENTONISA, quando observado padrão mais escuro com a atuação dos catalisadores argilosos A12, A22, A23, A24. Pela análise de viscosidade dinâmica constatou-se que os catalisadores argilosos A23 e A24 pelo sistema B foram responsáveis por viscosidades mais baixas das composições dos biodieseis C11 e C12 (reduções de 37,2 % e 55,8 % na viscosidade, respectivamente), comparando-se com a viscosidade do óleo de soja e de todas as outras composições de biodiesel. Através desses resultados observou-se a ocorrência da reação de transesterificação, com parcial conversão do óleo em biodiesel.

Pode-se observar, portanto que essas pesquisas evidenciam um aumento do potencial catalítico dessas argilas, após serem submetidas aos tratamentos químicos.

2.4.2.3 Tratamentos Químicos Na Argila

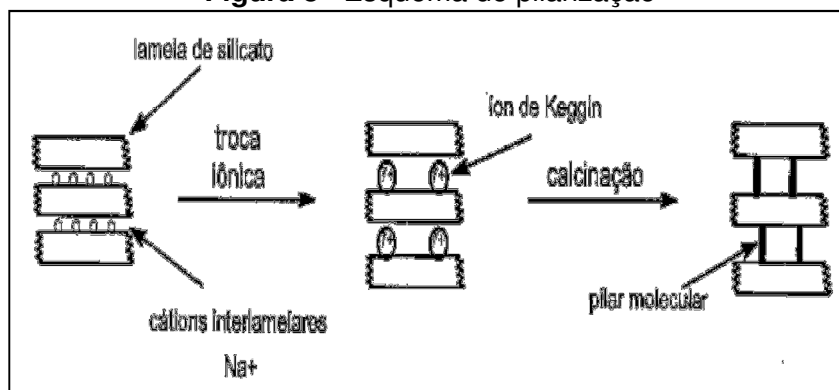
2.4.2.3.1 Pilarização

Além do fato das argilas esmectitas apresentarem em sua estrutura características favoráveis para as modificações químicas, elas despertam grande interesse para a indústria pois contêm no espaço interlamelar, grandes cátions estáveis termicamente que impedem o colapso do empilhamento das camadas 2:1 quando aquecidas a mais de 400 °C, permitindo assim o processo de pilarização que é um bastante utilizado na catálise heterogênea.

A pilarização consiste na troca iônica entre íons Na^+ e Ca^{2+} , presentes nos espaços interlamelares de um argilomineral, pelos polioxocátions. Através da calcinação, geralmente em temperaturas variadas acima de 250 °C, ocorre a desidroxilação do íon intercalante resultando em óxidos com estrutura rígida que recebem o nome de pilar (Figura 8). Esses pilares funcionam como sustentadores da estrutura da argila quando esta é submetida a altas temperaturas. É possível produzir argilas pilarizadas pela intercalação tanto de cátions organometálicos complexos, como de poli-hidroxicátions de Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga.

A primeira argila pilarizada foi obtida em laboratório há mais de cinco décadas. O método empregado derivou uma nova classe de materiais porosos que mais tarde passaram a ter uso como catalisadores heterogêneos e em processos físico e/ou quimissorção (LUNA E SCHUCHARDT,1998; GUERRA *et al.*, 2006; MARINHO 2012).

Figura 8 - Esquema de pilarização



Fonte: LUNA e SCHUCHARDT (1998)

As argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente obtida através da introdução de espécies químicas que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila.

Através do processo de calcinação ocorre a eliminação da água presente entre as lamelas produzindo sua porosidade característica das mesmas. Isto tem, como objetivo principal provocar um espaçamento basal maior das argilas pilarizadas, que podem variar de 7 a 20 Å. (LUNA E SCHUCHARDT, 1998; BERTELLA *et al.*, 2011).

O desenvolvimento de argilas pilarizadas começou em meados dos anos 50 e se intensificou após a crise mundial de petróleo agravada na década de 70 devido ao interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que tivessem as mesmas propriedades texturais das zeólitas. Brindley (1977), citado por NETO (2009), sintetizou materiais de alta área específica através da pilarização de montmorilonitas; entretanto, esses materiais apresentaram baixa estabilidade térmica e hidrotérmica acima de 500K, temperatura de decomposição desses cátions, observando que essas amostras não poderiam ser utilizadas como adsorventes ou catalisadores em processos a altas temperaturas, o que contribuiu para um aumento no interesse do desenvolvimento de argilas pilarizadas com alta estabilidade térmica e hidrotérmica (GUERRA, 2006; SÁTIRO, 2013; GRECCO *et al.*, 2013). Devido a estes fatos pesquisas constataram a importância do processo de

pilarização para modificar a estrutura da argila e transformá-la em um material potencialmente catalítico, com aplicação em processos industriais, dentre elas se destacam:

Bertella *et al.* (2011), pilarizaram uma argila bentonítica com polihidroxicações de Al utilizando soluções de acetona como agente expensor. Foram utilizadas diferentes concentrações de acetona (75, 50, 25 e 0 %). A solução pilarizante foi obtida utilizando-se 500 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,2 mol/L e 250 mL de uma solução de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com concentração de 0,2 mol/L.

A solução de hidróxido de sódio foi gotejada lentamente na solução de cloreto de alumínio, numa relação molar $\text{OH}/\text{Al} = 2$, sob aquecimento a 60 °C e após mantida em temperatura ambiente, sob agitação, durante 24 horas. Para o preparo da suspensão de argila utilizaram-se 3 g de argila para cada experimento a fim de verificar a melhor relação a ser utilizada.

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X e análise textural, por adsorção de N_2 . Evidenciou-se que todos os materiais foram pilarizados obtendo espaçamentos basais da ordem de 18 Å.

As amostras apresentaram altas áreas específicas (todas maiores que 200 m^2/g), atribuídas à elevada microporosidade criada com o processo de pilarização. Entretanto, os melhores resultados foram obtidos com as relações de 25 e 50 % de acetona cujos resultados foram promissores na síntese de argilas pilarizadas em grande escala, pois ao utilizar acetona como agente expensor, diminuiu-se os tempos de filtração e a argila tornou-se mais fácil de ser manuseada.

Marinho *et al.* (2012), pilarizaram a argila bentonítica utilizando uma solução pilarizante constituída pela dissolução da solução NaOH na solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambas a 0,2 mol/L, sendo obtida após a adição lenta de solução de hidróxido de sódio em solução de cloreto de alumínio, a uma razão de $\text{OH}/\text{Al}=2$, sob agitação constante, utilizando agitador magnético. Após esta etapa, a solução permaneceu em repouso durante 24 horas.

O processo de pilarização prosseguiu com a dispersão da argila em água (6 g de argila para 600 mL de água deionizada), deixando em repouso

por 24 horas; em seguida, a solução pilarizante foi adicionada à suspensão aquosa da argila. A mistura permaneceu sob agitação por 2 horas; passado este tempo, a mistura reacional foi posta por mais 24 horas em repouso. Após o término do tempo de repouso as amostras foram filtradas em um sistema a vácuo e secadas em estufa a 65°C (± 5 °C), por 24 horas e logo após foram conduzidas para etapa de calcinação a 450 °C por 2,5 horas.

Em seguida, os catalisadores preparados foram submetidos aos testes reacionais para verificar a eficiência dos mesmos na reação de transesterificação do óleo de soja, utilizando um sistema composto por um reator batelada de politetrafluoretileno encamisado por uma peça de aço inox com agitação de 600 RPM. As condições reacionais foram: Temperatura igual a 200 °C, com 4 horas de reação utilizando uma razão molar óleo/álcool de 1/12 e 5 % de catalisador referente à massa de óleo utilizada.

As argilas foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX). Para a avaliação do óleo e dos biodieseis foi realizada a análise da viscosidade cinemática. Pelo processo de pilarização observou-se que a argila pilarizada foi obtida com êxito comprovado pelo aumento do espaçamento basal da argila na forma natural (11,99 para 14,13 Å), comprovado pelas análises de DRX e EDX. Daí, evidenciou-se que a argila pilarizada pode ser aplicada como catalisador na obtenção de biodiesel.

Analisando os valores de viscosidade cinemática do óleo de soja para este trabalho verificou-se que para todas as amostras em estudo, as maiores reduções de viscosidade foram encontradas para o óleo de soja, de vez que demonstrou melhor eficiência em virtude, provavelmente, possuir menor viscosidade cinemática (17,03mm²/s), fato este que aparentemente facilitou a ocorrência da reação de transesterificação, possibilitando a formação de um teor maior de ésteres.

Pergher *et. al* (2005), pilarizaram uma argila brasileira com polihidroxidations de alumínio, preparada pela adição lenta de NaOH (0,2 mol/L) a uma solução de AlCl₃.6H₂O (0,2 mol/L), sob agitação contínua, até alcançar uma relação molar de OH/Al = 2,0 e envelhecida durante por uma 1 h,

durante o período de 6 a 15 dias, a temperatura ambiente; em seguida, a argila foi tratada com a solução pilarizante preparada em quantidade equivalente à relação Al/mont de 15 meq de argila, durante 2 h, a 25 °C, e sob agitação. Nesta etapa a argila foi utilizada nas seguintes formas: seca, suspensão de 1g/15 mL de H₂O e suspensão de 1g/100 mL de H₂O.

O material resultante, depois de filtrado, lavado e seco em temperatura ambiente, foi calcinado da seguinte forma: 0,5 h a 150 °C e 2,5 h a 450 °C. Os métodos utilizados para a caracterização dos materiais sólidos preparados foram análises química, difração de raios X e propriedades texturais, por adsorção de nitrogênio.

Evidenciou-se que o processo de pilarização proporcionou materiais com maiores conteúdos de Al e um aumento do espaçamento basal de 9,7 a 18,5 Å, indicando a formação de um material com suas lâminas separadas por pilares. Esta separação das lâminas proporcionou uma microporosidade adicional e, em contrapartida, um aumento da superfície específica de 41 a até 300 m²/g.

Piasson *et. al.* 2011 pilarizaram uma argila-quartzo com uma solução composta por uma solução de 500 mL de NaOH 0,2 mol/L e 250 mL de AlCl₃.6H₂O 0,2 mol/L, sob agitação por 6 dias.

Continuando e após, 3 g da argila purificada foram deixadas, por 2 h, sob agitação com 300 mL de água destilada e a seguir foi adicionado o agente pilarizante e deixado sob agitação mais 2 h. A seguir, a argila foi filtrada e lavada até pH 7,00. A argila foi secada em estufa a 80 °C e analisada por DRX, uma parte foi calcinada a 450 °C, por 3 h para estabilização dos pilares e também foi analisada por DRX.

A pilarização foi confirmada pelo deslocamento do ângulo d₀₀₁ para 4,64° para a pilarizada e 5,14° para a pilarizada calcinada (material purificado), resultando em um espaçamento basal de d₀₀₁ = 19,02 e 17,17 Å, respectivamente. Logo, a pilarização da argila purificada foi realizada com sucesso, obtendo-se uma argila pilarizada livre de quartzo como impureza.

2.4.2.3.2 Ativação Ácida

A ativação ácida de minerais argilosos é um dos métodos propostos mais efetivos para produzir materiais ativos visando-se adsorção e catálise pois ela modifica suas características texturais.

Comumente, a ativação ácida das argilas é realizada utilizando-se o ácido sulfúrico ou o clorídrico e se tem 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 xerox (SILVA 2002; PEREIRA 2008).

O comportamento físico-químico dos minerais argilosos tem sido estudado devido à sua ação 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 (MORALES-CARRERA et.al, 2009; SALES, 2011).

Destaca-se que tratamentos muito fortes diminuem esta atividade. Os tratamentos de ativação ácida por meio de ácidos inorgânicos aumentam a área específica da argila atribuída à desorganização da estrutura, à eliminação de diversas impurezas minerais, gerando o surgimento de mesoporos. Além disto, substituem os cátions alcalinos e/ou alcalino-terrosos, presentes na estrutura cristalina ou os cátions intercalados trocáveis, pelo íon H_3O^+ (VACCARI, 1999; SILVA, 2011).

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, reduzindo normalmente o teor de magnésio, ferro e alumínio. Nesta ativação parte do hidroxônio é substituído por Al^{3+} estrutural, com destruição parcial do argilomineral. A ativação ácida serve também para aumentar a área específica e a porosidade aparente das argilas (SOUZA SANTOS, 1975; SILVA, 2011).

Pesquisas constataram a importância do processo de ativação ácida para modificar a estrutura da argila e transformá-la em um material

potencialmente catalítico, permitindo sua aplicação em processos industriais, dentre as quais podemos citar:

Pereira (2008), que realizou a ativação ácida das argilas com o ácido sulfúrico com uma concentração de 6M, utilizando quatro tipos de amostras do tipo bofe, provenientes da cidade de Boa Vista/PB, fornecidas na forma natural (não beneficiada) por indústria beneficiadora da região, cada uma retirada em depósitos de tipos diferentes e avaliadas por técnico da empresa beneficiadora como representativas dos depósitos em questão. Essas argilas foram denominadas A, B, C e D.

A ativação ácida foi efetuada com o ácido clorídrico (HCl) e as condições foram: temperatura de 90°C, tempo de reação 1, 2 e 3 horas e de 1 a 7 dias, a relação massa argila/ volume solução = 1g/10 mL. A solução aquosa 6M com o ácido clorídrico, foi adicionada sobre a amostra seca, em seguida, a mistura foi agitada manualmente e a dispersão levada à estufa, a 90°C ± 5°C. Após o tempo de reação de 1, 2 e 3 horas. As misturas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até que o pH dos filtrados ficasse em torno de 6.

Continuando os materiais obtidos foram secados em estufa a 60°C ± 5°C e após 48 horas foram desagregados e caracterizados. Evidenciou-se, através dos resultados obtidos pelo DRX e FTIR, que as argilas ativadas com o tempo de 1, 2, 3 horas obtiveram picos com pequena diminuição de intensidade em relação à amostra sem tratamento, indicando que o tratamento não provocou danos substanciais nas camadas octaédricas dos argilominerais.

Já nas argilas que foram submetidas ao tempo de 7 dias observou que as mesmas obtiveram danos nas suas camadas, ou seja, promoveram a destruição das camadas do argilomineral esmectítico. Logo, observando-se que as argilas ativadas nos tempos de 1, 2 e 3 horas, apresentam um poder descorante no óleo vegetal de soja, muito parecido com o da argila natural.

Bertella *et al.*(2010), realizaram a ativação ácida de argila bentonítica utilizando o ácido clorídrico 6M, nos tempos de reação de 1, 2 e 3 horas, na temperatura de 90 °C, sendo a relação massa argila/volume solução 1g/10mL.

Inicialmente foi preparada a solução aquosa 6M com o ácido clorídrico, a qual foi adicionada sobre a amostra seca; em seguida, a mistura foi agitada manualmente e a dispersão foi levada à estufa, a $90^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Após o tempo de reação de 1, 2 e 3 horas, as misturas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até que o pH dos filtrados ficasse em torno de 6.

Os materiais obtidos foram secados em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e após 48 horas foram desagregados e caracterizados. As amostras natural e ativadas foram caracterizadas por DRX, BET, EDX.

As análises mostraram que esta argila é composta, predominantemente, por montmorillonita contendo quartzo como impureza. Os resultados referentes às argilas ativadas indicaram que o tratamento ácido não destruiu a estrutura das mesmas, mantendo o espaçamento basal das argilas em aproximadamente 15 Å.

A amostra ativada por 3h, foi a que apresentou maior área superficial de 234,876 m²/g, indicando que quanto maior o tempo do tratamento ácido, maiores são os valores de área superficial específica obtidos.

Santos (2013) avaliou a influência da ativação ácida com os ácidos clorídrico e sulfúrico na absorção de Pb²⁺. As condições operacionais foram; tempo de agitação de 2 e 4 horas, temperatura de 25 ou 90°C, por 24 horas e concentrações de 2, 4 e 6 mol.L⁻¹. Os materiais demonstraram um comportamento equivalente para os dois ácidos.

Sátiro (2013) realizou a ativação ácida de argila atapulgita utilizando o ácido clorídrico 6M, no tempo de reação de 2 horas, na temperatura de 90°C, sendo a relação massa argila/volume solução 1g/10mL.

Inicialmente foi preparada a solução aquosa 6M com o ácido clorídrico, a qual foi adicionada sobre a amostra seca; em seguida, a mistura foi agitada manualmente e a dispersão foi levada à estufa, a $90^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Após o tempo de reação de 2 horas, as misturas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até que o pH dos filtrados ficasse em torno de 6.

Os materiais obtidos foram secados em estufa a $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e após 24 horas desagregados e caracterizados por DRX. Observou-se que as amostras

ativadas foram as que obtiveram uma redução de impurezas além de evidenciar o aumento da intensidade na fase característica da argila.

2.4.2.3.3 Impregnação

A maioria dos catalisadores podem atuar como suporte estrutural ou não, como no caso da alumina e da sílica, que podem atuar como suporte, ou não, dependendo da aplicação. A etapa de impregnação tem forte impacto sobre a qualidade final do catalisador.

Destaca-se que a impregnação depende do método utilizado, do material a ser impregnado, das propriedades das partículas, da natureza das substâncias ativas e as condições de secagem e ativação.

O 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).

Embora exista uma série de estratégias para o processo de impregnação, a incorporação do óxido no suporte pode ser realizada por: dispersão física, precipitação, calcinação, redução, etc. (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

Segundo BRAUN *et al.* (2000), citado por Silva (2011b), a impregnação por dispersão física apresenta vantagem em relação às demais técnicas, pelo seu baixo custo, pois esta técnica não exige equipamentos sofisticados e a baixa geração de efluentes e resíduos, e também evita calcinações adicionais, o que reduz ainda mais os custos com energia.

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 (KNÖZINGER e TAGLAUER, 1999).

Vale ressaltar que a impregnação por dispersão física é amplamente utilizada na dispersão de uma série de óxidos metálicos, tais como trióxido de molibdênio (MoO_3), óxido de tungstênio (WO_3), nitrato de níquel hexahidratado

($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em suportes como Al_2O_3 , Fe_2O_3 e zeólitas. (HUANG *et al.*, 2003; XIAO *et al.*, 1998).

Dentre os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na síntese de biodiesel estão os sólidos ácidos e básicos, passíveis de ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou de Brønsted e podendo, em muitos casos, os dois tipos de sítios estarem presentes dificultando avaliar a importância de cada um (DI SERIO *et al.*, 2008). A aplicação desses óxidos de transição como fase ativa apresenta-se como opção viável para a indústria de biocombustíveis.

O trióxido de molibdênio (MoO_3) é um óxido de metais de transição podendo apresentar não apenas sítios ácidos de Lewis como de Brønsted, permitindo o seu uso na obtenção de biodiesel por reação de esterificação ou transesterificação (GALVÃO *et al.*, 2012).

Silva (2011) sintetizou biodiesel utilizando, como catalisador, a peneira mesoporosa MCM-41, impregnada com trióxido de molibdênio (MoO_3) e óxido de níquel (NiO) com três níveis de concentração de 1, 3 e 5%. Foram usadas nas reações de transesterificação e esterificação do óleo de algodão com álcool (etílico e metílico), otimizando os processos reacionais por meio de planejamento experimental, que obteve as melhores conversões na reação de transesterificação utilizando 5 % MoO_3 -MCM-41, como catalisador.

Para a reação de transesterificação metílica foi obtida uma conversão de 71,7%, em éster, nas condições de temperatura 180 °C, razão molar 1:12 e 1% de catalisador. Para a reação de transesterificação etílica foi obtida uma conversão de 80,28%, em éster, nas condições de temperatura 180 °C, razão molar 1:12 e 2% de catalisador.

2.5 CARACTERIZAÇÕES

A caracterização adequada dos catalisadores pode proporcionar melhor compreensão dos aspectos fundamentais dos fenômenos catalíticos ajudando no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes. As

caracterizações dos materiais colaboram tanto na elucidação dos aspectos das amostras como na composição química; tamanho, forma e distribuição; fases, estruturas e superfícies.

Utilizando essas técnicas de caracterização pode-se citar os trabalhos:

Kojuch *et. al.* (2011) utilizaram membranas de nanocompósitos de poliamida 6.6 e 3% de argila bentonítica tratada (ACT) e não-tratada (AST). A argila BRASGEL PA (sódica ativada), foi fornecida pela Indústria Bentonit União Nordeste (BUN) já organicamente modificada usando o sal quaternário de amônio.

Os nanocompósitos foram preparados pelo método de intercalação por fusão no qual a mistura foi processada em misturador interno acoplado a um Reômetro de Torque. As membranas na forma de filmes finos foram preparadas por meio da técnica de inversão de fase.

Os nanocompósitos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), enquanto que as membranas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Pela técnica de DRX comprovou-se que, com o aumento do teor de argila, diminuiu-se a probabilidade de se obter um nanocompósito totalmente esfoliado e a partir das micrografias obtidas pelo MEV, observou-se que todas as membranas possuem uma camada densa e uma camada porosa e que, de modo geral, os poros das membranas de PA 6.6 com 3% de argila (ACT) são mais interconectados, se comparados aos poros das membranas de PA 6.6, que são membranas compostas por 3% em peso de argila bentonítica sem tratamento (AST) e tratada com o sal (ACT). Desta forma, pode-se observar que a membrana de nanocompósito com argila tratada (ACT) apresenta potencial para separação água-óleo.

Leite *et. al.* (1999) pilarizaram uma argila esmectita natural (ARG-Natural), da região de Campina Grande – Paraíba/Brasil, para ser avaliada como catalisador na alquilação de benzeno com dodeceno. Para isto utilizaram o complexo de alumínio a uma temperatura de 25°C, durante 48 horas além de uma concentração de argila na faixa de 2% (m/v).

Em seguida, para minimizar o teor de cloreto o catalisador foi lavado até que a medida de condutividade da água resultante atingisse valor igual ou inferior a 30 μ S. Logo após, o material foi secado em estufa a 60°C e então calcinado na temperatura de 500°C, por 3 horas, com fluxo de ar.

Para melhor evidenciar o efeito da intercalação uma amostra de esmectita natural foi calcinada nas mesmas condições da argila ARG-773; em seguida, os materiais foram caracterizados por: Raio X fluorescência e difração, RMN e análise textural por N₂ adsorção.

Observou-se que o processo de pilarização das argilas proporcionou aumento da área específica e do volume de poros, em relação ao material de partida, pois o material calcinado a 500°C, sem pilarização, apresentou o colapso da estrutura, ao contrário do material pilarizado na mesma temperatura.

Logo, evidenciou-se que as argilas pilarizadas com complexos de alumínio são catalisadores sólidos ácidos com tamanhos de poros adequados que podem proporcionar um bom desempenho catalítico para produção de alquilbenzeno linear.

Rodrigues *et. al.* (2006) caracterizaram as argilas esmectíticas “Chocolate” de Boa-Vista - PB, visando sua aplicação em catálise. As argilas foram caracterizadas na sua forma natural, secadas e moídas, e só então submetidas a ativação ácida.

A ativação foi efetuada com ácido clorídrico nas seguintes condições: temperatura 90 °C; tempos de reação de 1 h, 2 h, 3 h e 7 d; concentração do ácido de 6M; relação massa argila/volume solução 1 g/10 mL.

Logo após as argilas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, difração de raios X e espectrofotometria de absorção óptica na região do infravermelho. Os resultados mostraram que o tratamento ácido alterou a estrutura da montmorilonita, porém os testes de avaliação catalítica realizados durante a isomerização do meta-xileno mostraram que todos os catalisadores são ativos para a referida reação, mas a conversão melhora com o tratamento ácido nos tempos 1 h, 2 h e 3 h.

Lima (2013) caracterizou a argila vermiculita natural e após tratamentos químicos, como pilarização, ativação ácida com o ácido clorídrico e

impregnação com o óxido de molibdênio, com o intuito de avaliar sua atividade catalítica como suporte e como catalisador na síntese do biodiesel pela reação de transesterificação, em seguida, os catalisadores foram caracterizados por DRX, MEV, EDX, FTIR. A análise de drx indicou os picos característicos da argila como as fases vermiculita, quartzo e mica; também foi possível verificar que a pilarização ou intercalação do íon Keggin não ocorreu para a argila vermiculita, pois ocorreram uma redução do espaçamento interlamelar e reduções significativas nos espaçamentos interlamelares foram verificadas na vermiculita na forma ácida; já para a análise de MEV observou-se uma estrutura lamelar típica do mineral vermiculita. Essa morfologia apresentada pela vermiculita possibilita que outras moléculas se difundam para o seu interior e incorporem em sua estrutura, com grande variedade nos tamanhos das partículas, porém mesmo com os diferentes tipos de tratamentos empregados na argila, não foram observadas mudanças significativas na morfologia da vermiculita. Pelo EDX foi verificada a presença de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO e Fe_2O_3 que são óxidos característicos da argila Vermiculita. Pela análise de FTIR foram observados que os espectros dos catalisadores têm uma similaridade, diferindo apenas na banda de vibração relativa a $800\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ correspondendo ao surgimento da ligação Mo-O nas argilas impregnadas. Este aparecimento das bandas referentes à ligação Mo-O se refere às amostras que foram tratadas quimicamente através do processo de impregnação utilizando o trióxido de molibdênio. Em todos os espectros observa-se a presença de hidroxilas (bandas entre $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$), água adsorvida (bandas entre $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$), assim como as bandas referentes às ligações Si-O ($900\text{-}1130\text{ cm}^{-1}$) e das ligações Al-O ($700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$).

2.5.1 Caracterizações dos materiais argilosos

Inúmeras técnicas são utilizadas na caracterização dos materiais, dentre as técnicas analíticas mais utilizadas em argilas pode-se destacar: Difração de Raios X, Espectroscopia de dispersão de Raios X, Microscopia

Eletrônica de Varredura, Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (PICCOLI, 2006).

2.5.1.1 Difração de Raios X

A difração de raio X não se aplica somente à determinação da estrutura dos materiais; ela é usada frequentemente no laboratório para fazer a identificação das fases presentes, o grau de cristalização, o parâmetro de rede e o tamanho de cristalito de um material.

Todo potencial da difração de raios X para a análise dos materiais surge de um fato simples: o comprimento de onda da radiação X. Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de grandeza de 10^{-10} m, 1 Angstrom ou 0,1 nanômetro (nm). Esta é a mesma ordem de grandeza das ligações entre os átomos nos materiais líquidos ou sólidos. Assim, a matéria condensada serve como uma espécie de rede de difração (SHMAL, 2011).

Os efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda (raios X) pelos materiais, em particular os catalisadores (argilas), podem informar sobre as estruturas superficiais, o tamanho de partículas e dentre as fases associadas pode haver quartzo, feldspato, mica e hidróxidos.

A difração de raios X, segundo a Lei de Bragg, estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). Os valores de posições dos picos dependem da geometria da rede cristalina e as intensidades dependem das espécies e do arranjo dos átomos dentro da célula.

Difratogramas de raios X apresentam a intensidade da difração das radiações nos planos atômicos das amostras em função do ângulo de difração. Este ângulo é relacionado à distância entre os planos, através da lei de Bragg; sendo $\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$. Onde; λ = comprimento de onda dos raios incidentes; d = distância interlamelar; θ = ângulo de difração.

2.5.1.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

É uma técnica que consiste em analisar quimicamente, identificar e semi-quantificar proporcionalmente a composição química global de um sólido por meio da energia dispersiva de raios X.

Segundo Marinho (2012) e Dantas (2012), EDX é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios X que se baseia na investigação semi-quantitativa dos óxidos de elementos presentes em uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas.

2.5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem como propósito avaliar a morfologia superficial da argila antes e após os tratamentos realizados. Esperando-se obter a morfologia irregular característica da argila utilizada, ou seja, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) serve para fazer caracterização dos aspectos morfológicos dos catalisadores, permitindo também, em casos particulares, visualizar partículas metálicas nos suportes, medir o tamanho dessas partículas, determinar o diâmetro médio, no caso de partículas esféricas, e, conseqüentemente, a área metálica por grama de material. Pode-se, ainda obter a identificação química qualitativa de pequenas partículas da argila visualizadas pelo microscópio através de emissões de raios X característicos específicos para cada elemento, através da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

No caso de medidas de MEV de amostras cerâmicas, estas devem ser recobertas com uma camada de ouro para que os raios incidentes sobre o

material possam ser refletidos (SILVA, et. al., 2008). Esta metodologia é considerada importante nos estudos mineralógicos de vez que possibilita reunir informações diversas sobre a amostra, tais como: textura e topografia, distribuição dos elementos presentes, composição e homogeneidade química dos minerais, em imagens de elétrons secundários e/ou retroespalhados com alta definição e por aumentos da ordem de alguns milhares de vezes registradas fotograficamente (Drozinsk, 2003).

2.5.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para argilas quando se deseja obter informações da estrutura de um material, além de permitir a identificação de uma microestrutura utilizando a técnica de difração de elétrons ou a imagem obtida em alta resolução, ou seja, consiste na resposta característica de cada elemento químico à emissão do feixe de elétrons, capaz de arrancar elétrons das camadas menos energéticas dos átomos (mais próximas ao núcleo) e como neste trânsito de elétrons sobra energia, o excesso é emitido como fótons na faixa dos raios-X com comprimentos de onda característicos para cada elemento químico, possibilitando assim, a sua identificação discriminada no espectro obtido na análise (SILVA, 2011; DROZINSK, 2003).

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

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que verifica através de absorções em faixas de comprimentos de ondas determinadas, a presença ou ausência de grupos funcionais que podem levar à estrutura da molécula.

É uma técnica analítica importante, pois tem várias aplicações, como o estudo de polímeros, identificação de compostos inorgânicos e orgânicos, análises de misturas complexas, como gasolina e poluentes atmosféricos, controle de qualidade de produtos diversos, mecanismo de catálise etc (BARBOSA, 2007).

Os espectros de absorção no infravermelho podem proporcionar muita informação sobre identificação, quantificação e aspectos estruturais dos minerais argilosos, cristalinos ou amorfos, pois, as frequências das bandas de absorção dependem da natureza dos átomos (massa e cargas elétricas) envolvidos nas vibrações, e dos seus arranjos geométricos (energia das ligações) entre eles (VILAR, 2007; SANTOS, 2013).

2.5.2 Caracterização dos Óleos e dos Biodieseis

Embora hajam várias análises utilizadas para determinar e avaliar a qualidade do biodiesel, segundo a Agência Nacional do Petróleo como: Índice de acidez, ponto de fulgor, número de cetano, glicerol livre, índice de lodo, viscosidade cinemática, e teor de éster (cromatografia).

Para este trabalho serão utilizados a viscosidade cinemática e o teor de éster avaliado por cromatografia gasosa. Por serem técnicas tidas como parâmetros provenientes da normatização do diesel mineral e as quais foram originados de análises de óleos vegetais, comumente utilizados na indústria oleoquímica para avaliar e monitorar a qualidade do biodiesel.

2.5.2.1 Viscosidade Cinemática

A viscosidade é a medida da resistência da vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoa sobre outra, afeta a atomização do combustível no momento de sua injeção na câmara de combustão e, em última análise, a formação de depósito no motor.

Quanto maior a viscosidade maior também a tendência do combustível em causar tais problemas. Um aumento no tamanho da cadeia, ou no grau de saturação, aumenta proporcionalmente a viscosidade (KNOTHE, 2006, MORAIS, 2008).

A viscosidade é uma análise de grande importância para verificação da qualidade do biodiesel. A viscosidade do biodiesel é levemente maior que a do diesel mineral. Este é um parâmetro usado para monitorar a qualidade do biodiesel (KNOTHE, 2006; MORAIS, 2008).

Essa propriedade apresenta variações inversas com a temperatura, quanto maior a temperatura menor será a viscosidade. A viscosidade do biodiesel depende da composição do óleo vegetal usado como matéria-prima. A temperatura de referência a 40 °C representa a temperatura de funcionamento em máquinas. A viscosidade cinemática a 40 °C para o óleo vegetal de soja é 35,8 mm²/s (SHRIRAME et. al., 2011).

2.5.2.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica bastante utilizada para fins analíticos, por fornecer um meio rápido e fácil para determinar o número de componentes em uma mistura, a presença de impurezas em uma substância e, muitas vezes, o esclarecimento à primeira vista sobre a identidade de um composto. Envolve uma fase móvel, tanto líquida como gás, que passa sobre a superfície de uma fase estacionária, a qual é fundamentada na separação de componentes de uma mistura que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis.

Esta análise pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura (EWING, 1972).

Logo, a análise do biodiesel por cromatografia gasosa visa verificar o percentual do óleo que foi convertido em éster. Segundo a ANP, tem que estar em torno de 96,5%.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados na pesquisa, as técnicas para caracterização da argila na forma natural e tratada quimicamente, além dos tratamentos químicos e térmicos realizados na preparação dos suportes catalíticos.

3.1. MATERIAIS

3.1.1. Materiais argilosos

A argila bentonítica sódica natural foi fornecida pela empresa BENTONISA - BENTONITA DO NORDESTE S.A., denominada de Bentogel – J. De acordo com a empresa este tipo de argila é produzido em grande escala, sendo comercializada para diversas indústrias.

A argila Bentogel – J natural foi submetida a tratamentos químicos como pilarização, ativação ácida e impregnação, a qual foi testada posteriormente como catalisador na síntese de biodiesel.

Os materiais argilosos utilizados como suportes catalíticos para síntese de biodiesel foram:

- Argila Bentogel – J natural sódica (BSN);
- Argila Bentogel – J natural sódica impregnada com MoO_3 (BSNI);
- Argila Bentogel – J pilarizada (BSP);
- Argila Bentogel – J pilarizada utilizando-a impregnada com MoO_3 (BSP1I);
- Argila Bentogel – J acidificada com ácido clorídrico (BSA1);
- Argila Bentogel – J acidificada com ácido clorídrico impregnada com MoO_3 (BSA1I);
- Argila Bentogel – J acidificada com ácido sulfúrico (BSA2);
- Argila Bentogel – J acidificada com ácido sulfúrico impregnada com MoO_3 (BSA2 I).

3.1.2. Reagentes utilizados

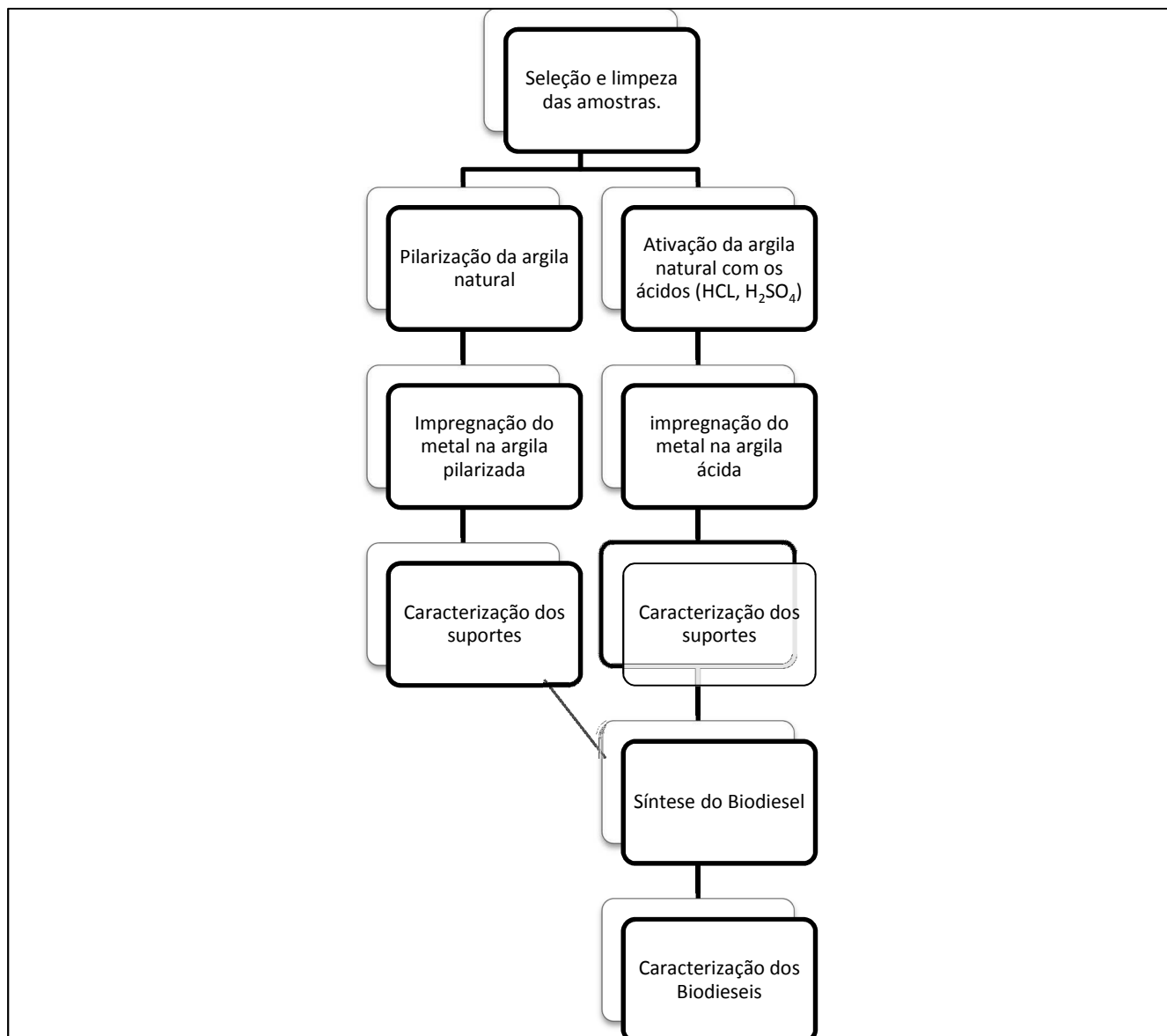
- Cloreto de alumínio ($\text{Al}_2\text{Cl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P. A. 99,5 % (Vetec).
- Hidróxido de sódio (NaOH) P. A. 97 % (Vetec).
- Ácido clorídrico HCl, 35% P.A (VETEC).
- Ácido sulfúrico H_2SO_4 , 95% (VETEC).
- Molibdato de Amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) P. A. 98 %.

3.2. METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho foi dividida na sequência abaixo e pode ser observada no fluxograma da Figura 9:

- 1 – Seleção e limpeza das amostras
- 2 – Pilarização da Argila Natural;
- 3 – Ativação da Argila Natural com os ácidos (HCl, H_2SO_4);
- 4 – Impregnação do Metal na Argila Natural, Pilarizada e Acidificada;
- 5 – Caracterização dos Catalisadores;
- 6 – Síntese do Biodiesel;
- 7 – Caracterização dos Biodieseis.

Figura 9: Fluxograma das etapas realizadas para o desenvolvimento deste trabalho



3.2.1. Pré - Tratamento da Argila “in natura”

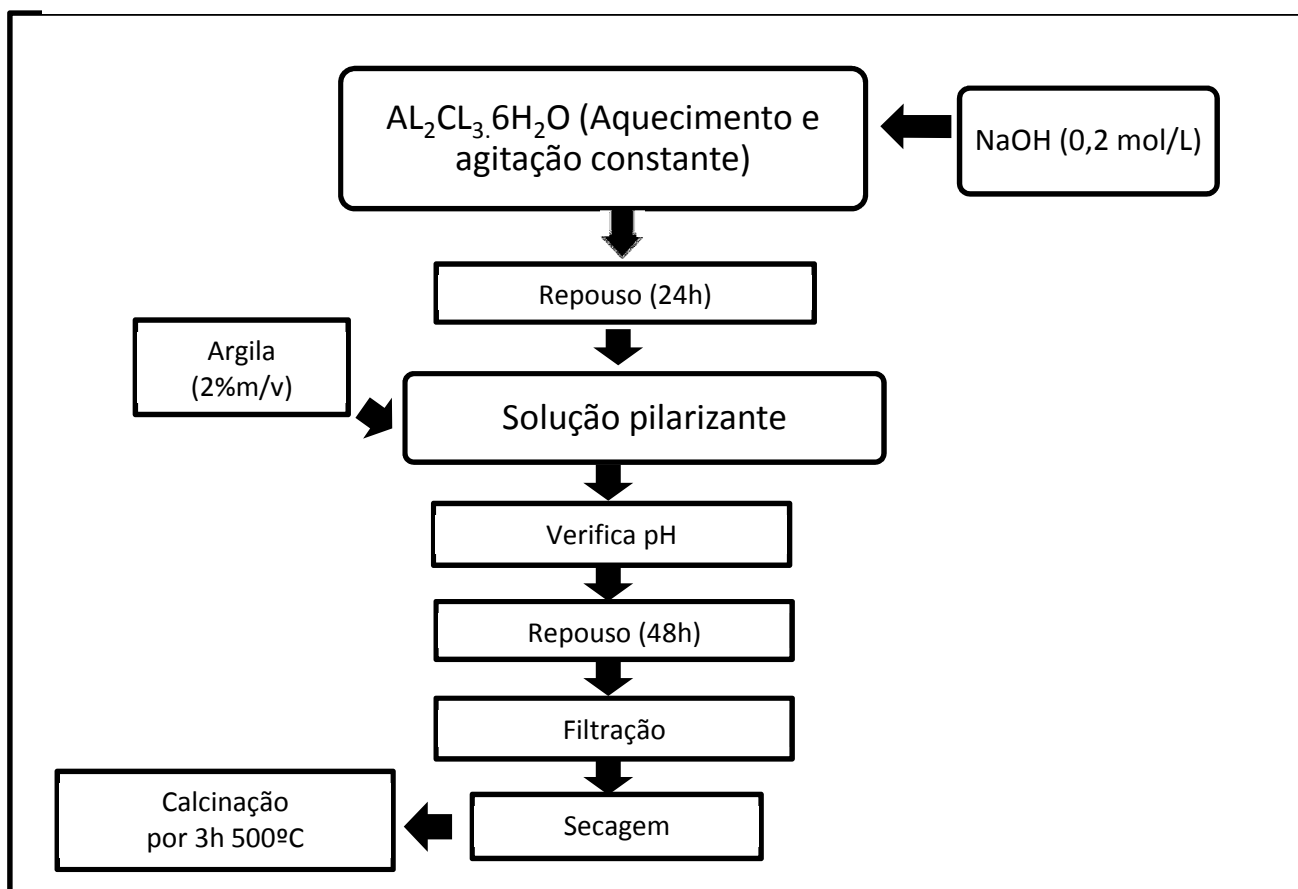
A argila Bentongel - J foi secada a 60°C, por 24h, em estufa para eliminar o excesso de umidade; em seguida, foi peneirada em uma peneira de malha de 200 mesh, para atender as especificações de granulometria, estabelecidas pelas metodologias utilizadas.

3.2.2. Metodologia para pilarização da argila natural

O processo de pilarização da argila Bentogel – J natural, foi baseado na metodologia de Leite *et al.* (1999), pois esta metodologia apresentou resultados significativos com relação ao aumento do espaçamento basal da argila quando pilarizada. Foram utilizadas as soluções de $\text{Al}_2\text{Cl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de NaOH. Foi iniciado com o aquecimento da solução de cloreto de alumínio $\text{Al}_2\text{Cl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sob agitação constante e aquecimento (60°C), em seguida, foi adicionado à solução NaOH, ambas a 0,2 mol/L, razão OH/Al = 2. A solução pilarizante foi obtida após a adição da solução de hidróxido de sódio na solução de cloreto de alumínio.

Após esta etapa a solução permanecerá em repouso 24 horas. Logo após, se verifica o pH da solução. O processo de pilarização prosseguiu com a adição da argila na solução pilarizante. A mistura permaneceu sob agitação por 2 horas. Passado este tempo, a mistura reacional foi posta, por mais 48 horas, em repouso. Após o término do tempo de repouso as amostras foram filtradas em um sistema a vácuo e secadas em estufa a 65°C ($\pm 5^\circ\text{C}$), por 24 horas e logo após conduzidas para etapa de calcinação a 500°C , por 3 horas. Podendo ser observada na figura 10.

Figura 10 - Fluxograma ilustrando processo de pilarização da argila

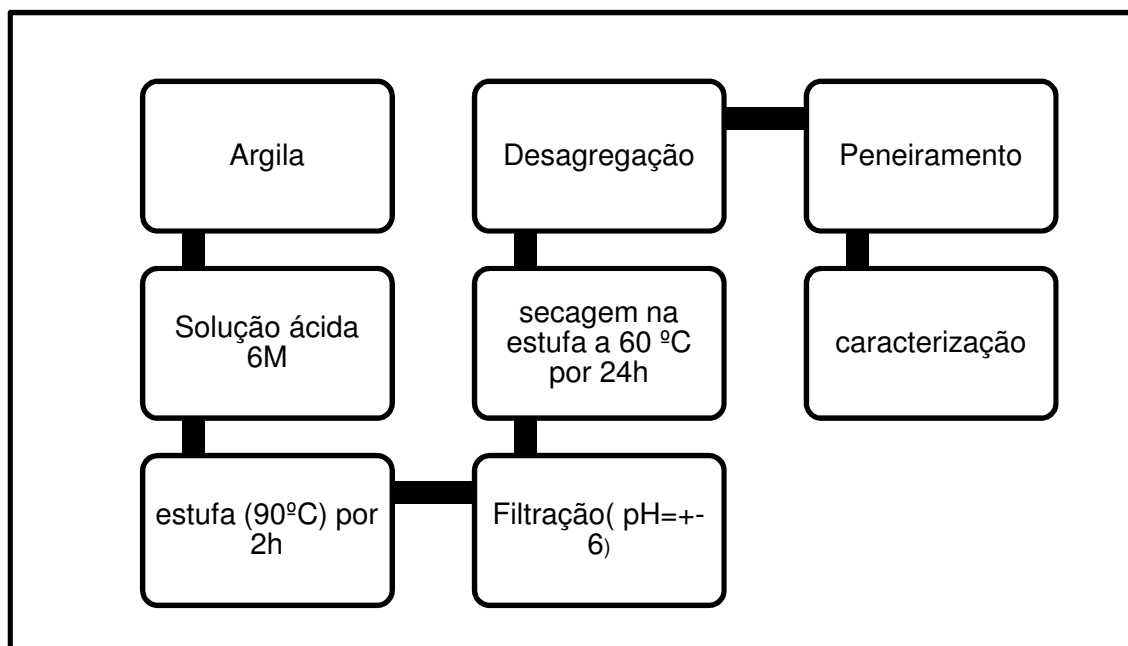


Fonte: Dados da pesquisa

3.2.3. Ativação da argila com os ácidos (HCl, H_2SO_4)

O fluxograma da metodologia aplicado na ativação ácida está apresentado na Figura 12. A ativação foi realizada com os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H_2SO_4), nas seguintes condições; temperatura 90 °C; tempo 2h; concentração do ácido 6 mol.L⁻¹; relação massa de argila/volume da solução (g.mL⁻¹): (1:10).

Figura 11 – Fluxograma do processo de ativação ácida (HCl, H₂SO₄)



Fonte: Dados da pesquisa

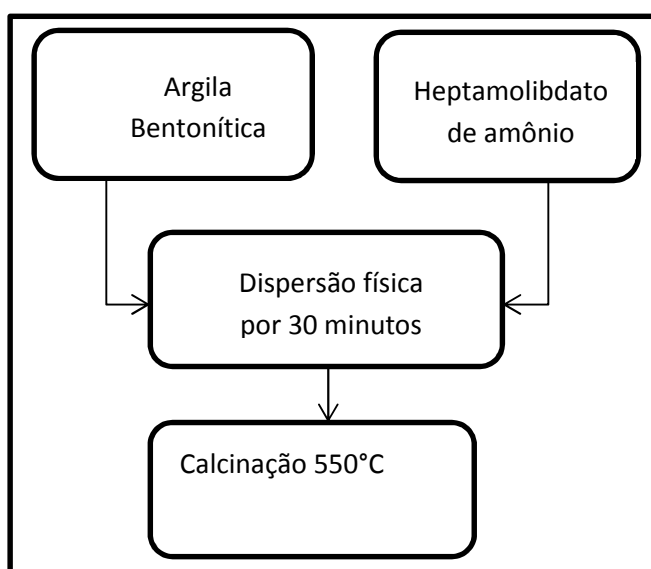
De acordo com a metodologia utilizada por RODRIGUES *et al.* (2006) e PEREIRA (2008), foram preparadas, inicialmente, as soluções aquosas dos ácidos clorídrico e sulfúrico na concentração requerida (6 mol/L); em seguida, a argila foi adicionada na solução ácida contida em um recipiente, e depois a mistura foi levada à estufa a 90°C, por 2 horas. Após o tempo da reação, as misturas obtidas foram filtradas a vácuo e lavadas com água destilada até que o pH ficasse em torno de 6,0. Os materiais obtidos foram secos em estufa a 60°C, por 24h e desagregadas manualmente em almofariz com pistilo, peneiradas e caracterizadas.

3.2.4. Impregnação do Metal na Argila Natural, Pilarizada e Acidificada.

Para a impregnação do metal na argila natural, pilarizada e acidificada foi realizado um processo de dispersão física utilizando a metodologia adotada por Silva (2011).

As argilas Bentogel - J natural, pilarizada e ácida foram impregnadas com 7,5% óxido de molibdênio. Foi utilizada para esta impregnação, a argila natural (BSN) misturada com o molibdato de amônio, por 30 minutos. Em seguida, este material foi seco a temperatura de 60°C, durante 24 horas, e calcinado a 550°C durante 4 horas, com a finalidade de promover o espalhamento térmico e fixação do metal na estrutura. Este mesmo procedimento foi utilizado para impregnação na argila após os tratamentos de pilarização e acidificação. O processo pode ser observado na figura 13.

Figura 12- Fluxograma do processo de impregnação



Fonte: Dados da pesquisa

3.2.5. Caracterização dos Catalisadores Argilosos

As amostras argilosas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).

3.2.5.1 Difração de Raios X (DRX)

As curvas de difração de raios X das amostras foram obtidas por um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação CuK α (30kV e 15mA) numa varredura de $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ com passo de 0,02°. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A identificação de fases foi feita por comparação com difratogramas de fases puras obtidos experimentalmente e/ou calculados.

3.2.5.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

A análise foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu 720, no LCM/UFCG, que tem a capacidade de realizar as análises de sódio a urânio. Os resultados obtidos foram comparados aos dados do software Shimadzu.

3.2.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas após a metalização das argilas com ouro e/ou paládio. O aparelho utilizado para análise de MEV foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As análises foram realizadas no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.5.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O aparelho utilizado para análise de EDS, foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30, utilizando-se o mesmo para a análise do MEV. As análises de EDS foram realizadas no Laboratório de

Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

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

O aparelho utilizado para análise de FTIR foi um espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB-102 séries FT-IR, na região do IR, de 4000-600 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.6 Síntese do Biodiesel

Para a síntese do biodiesel foi utilizado um sistema visando à reação de transesterificação, denominado S_1 - Reator Batelada com Pressão Autógena. As quantidades utilizadas dos reagentes no sistema, foram: 25 g de óleo de soja; 5 % de catalisador, referente à massa do óleo vegetal, numa razão molar de 1:12, referente à massa do óleo vegetal/álcool etílico. Para a prova em branco foi utilizada apenas a massa de óleo de soja nas mesmas condições tempo e temperatura.

Segue a descrição detalhada do sistema S_1 (SILVA, 2008).

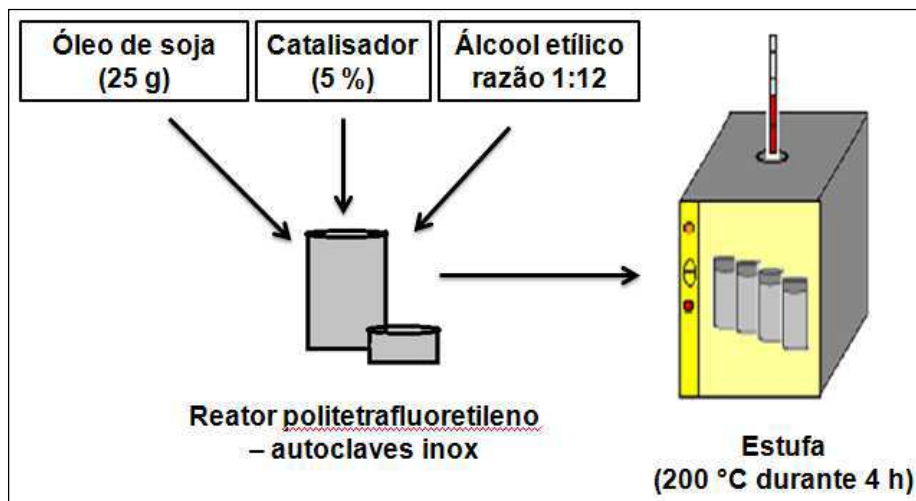
A) Sistema S_1 - Reator Batelada com Pressão Autógena

Para a obtenção de biodiesel foi utilizado o mesmo sistema adotado por Silva (2011), que é constituído de reator politetrafluoretileno, autoclaves inox e estufa com termômetro.

Os biodieseis foram obtidos a partir do óleo de soja, álcool etílico anidro e argila como catalisador. Nas sínteses dos biodieseis foram utilizados 25 g de óleo, 16,07 g (razão 1:12) de álcool etílico absoluto e 1,25 g de

catalisador correspondentes a 5% de argila. Esta mistura foi mantida na temperatura constante em 200 °C, durante 4 horas.

Figura 13 - Síntese do biodiesel no sistema S1



Fonte: MARINHO, 2012

No sistema S₁ é simples, foi utilizado um reator de politetrafluoretileno encamisado por uma autoclave inox com as seguintes dimensões: 59 mm de diâmetro e 115 mm de altura, sem agitação, temperatura ajustável na estufa e pressão autógena. Nele é colocado, a mistura reacional e, em seguida, o reator é posto dentro de uma estufa aquecida na temperatura de 200°C, por um tempo de 4 horas.

Após o término do tempo de síntese as amostras foram retiradas dos reatores, resfriadas, colocadas em um funil de separação para a retirada da fase mais pesada (catalisador e glicerina). Em seguida, realizou-se a lavagem com água deionizada (70°C ou 80°C), em um funil de separação, para a remoção do catalisador e do sabão que estavam misturados com o biodiesel. Logo após a mistura sobrenadante foi transferida para um béquer e levada para a estufa a 110°C, por aproximadamente 1 hora, para a completa remoção de água. A amostra obtida foi guardada em vidro âmbar e submetida às caracterizações (Viscosidade Cinemática e Cromatografia Gasosa).

B) Sistema S₂ - Reator Parr

Para a obtenção de biodiesel utilizou-se um sistema reacional com agitação magnética denominado Reator Parr (Figura 13) utilizando-se os catalisadores AC_{1I}, AC₁, AC_{1I}, AC₂, nas mesmas proporções estequiométricas de (óleo/álcool, catalisador) utilizadas no Sistema S₁ variando apenas o tempo de reação de 1h e 4h, respectivamente. As condições utilizadas foram: temperatura de 200°C e 5 % de catalisador.

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

Figura 14 - Reator Parr



Fonte: Própria

3.2.7 Caracterização dos Biodieseis

3.2.7.1 Viscosidade Cinemática

As análises de viscosidade cinemática foram realizadas com o objetivo de obter amostras, com viscosidades, dentro dos padrões estabelecidos pela ANP, que é de 3,0-6,0 mm²/s. As análises de viscosidade foram realizadas no Laboratório de Química e Biomassa (LQB), da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em um viscosímetro capilar CANNON FENSKE 520 20/200, em banho termostático a 40 °C. Para efetuar as análises foi utilizado o tubo de especificação nº 520 23/300, com maior diâmetro de 0,8 cm e o menor de 0,4 cm. Cada tubo está relacionado a uma constante K, para determinação da viscosidade cinemática. O tempo (*t*) de escoamento é dado em segundos e a viscosidade cinemática foi calculada por meio da Equação 1:

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

onde: $k = 0,02318 \text{ mm}^2/\text{s}$.

A viscosidade é um indicativo preliminar que demonstra a conversão em ésteres, fato observado pela redução da viscosidade do produto obtido na síntese. Através da Equação 3 se encontra a redução da viscosidade em porcentagem.

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

Em que: RV é a redução da viscosidade, **V_e** corresponde à viscosidade encontrada e **V_o** corresponde a viscosidade do óleo refinado.

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

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

A análise de viscosidade cinemática foi realizada no LEQ1 da UFCG.

3.2.7.2 Cromatografia Gasosa

Para esta análise foi empregado um instrumento VARIAN 450 GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 100 °C, volume de amostra de 1 µL, utilizando 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 15 - Cromatógrafo gasoso



Fonte: Própria

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

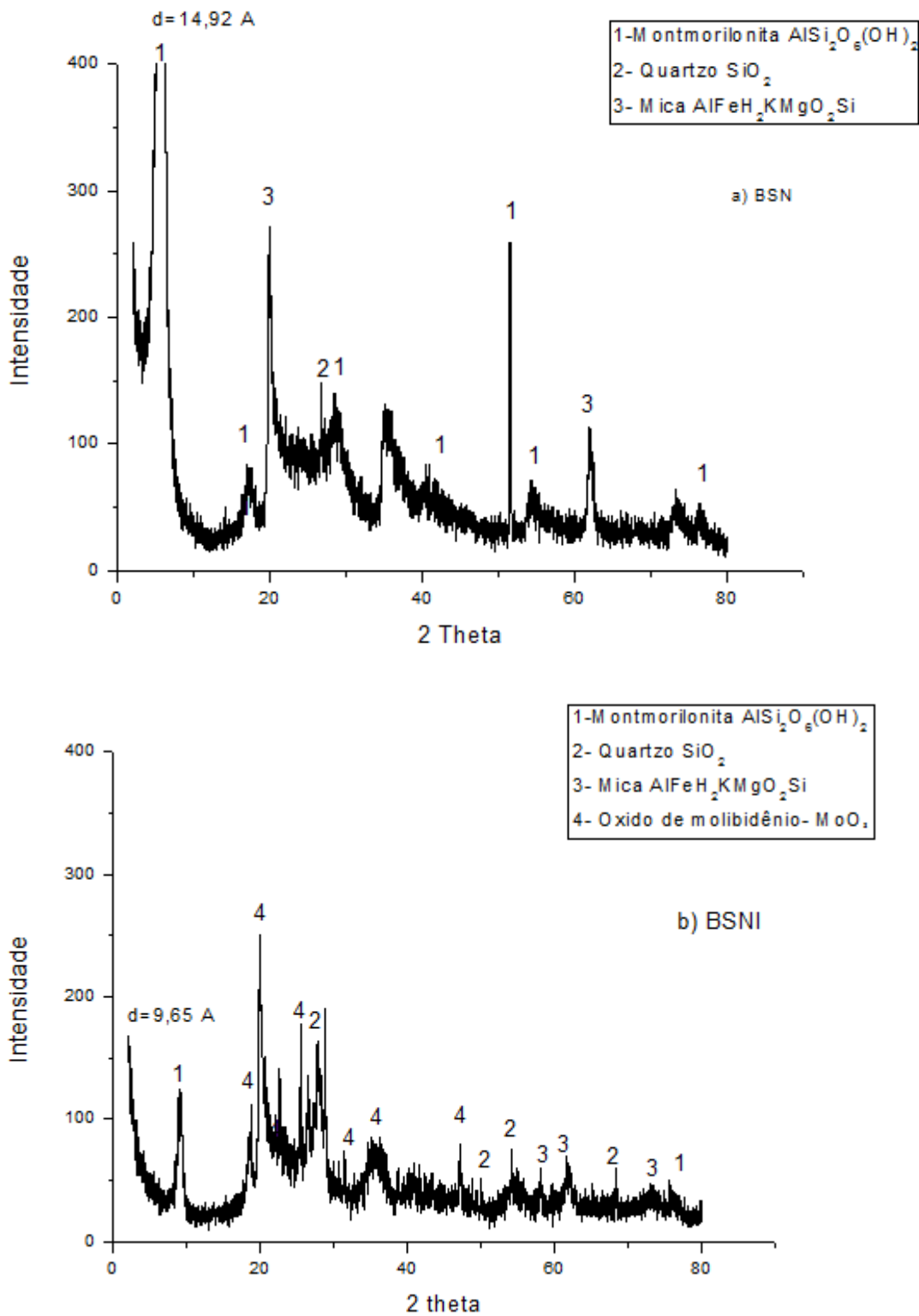
Este capítulo se divide em três etapas, em que na 1, estão presentes os resultados e discussões do material argiloso através das análises de Difração de Raio X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR). Na etapa 2 se encontram os resultados e discussões obtidos da viscosidade cinemática e da cromatografia gasosa do óleo vegetal e do biodiesel. Na etapa 3 realizou-se uma otimização do parâmetro reacional. Esses resultados serão discutidos com o intuito de verificar a eficiência dos catalisadores na obtenção do biodiesel pela reação de transesterificação.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.1.1. Difração de Raio X

Os resultados de difração de raios X para as argilas natural (BSN) e natural impregnada (BSNI) podem ser observados através das Figuras 16 (a) e (b), respectivamente.

Figura 16- Curvas de difração de raios X das argilas bentonita sódica natural (a) e sódica natural impregnada (b)



Por meio das curvas de DRX, é possível observar a presença de três fases na estrutura, a fase quartzo, mica e montmorilonita, porém o pico de

maior intensidade representa a fase do mineral montmorilonita que pertence ao grupo das esmectitas, caracterizando ser a argila bentonítica, tal como, a presença de quartzo e mica, em que as principais reflexões destes materiais foram identificadas utilizando-se as fichas cristalográficas de nº 00-012-0219, 00-029-1499 , 01-085-0335 e 00-002-0227 (Anexo I).

Na Figura 17 (a) observa-se a argila Bentonita Sódica Natural (BSN), cujo pico característico referente a essa argila está localizado aproximadamente, em $2\theta = 9.65^\circ$. De maneira análoga, verificou-se a distância interlamelar de $d_{001} = 14,92 \text{ \AA}$. Resultados similares foram encontrados por Bertella (2011) e por Marinho (2012).

Também foram identificados outros picos correspondentes à Bentonítica em $9,82^\circ$; $19,75^\circ$; $29,85^\circ$; $40,19^\circ$; $45,57^\circ$; $53,92^\circ$ e $76,08^\circ$.

Da mesma forma, verificou-se que a fase de maior intensidade correspondente à Mica, classificada como impureza, do mesmo modo que o quartzo. Os picos referentes aos contaminantes estão localizados, aproximadamente em $19,93^\circ$ para a Mica e $26,64^\circ$ para o quartzo.

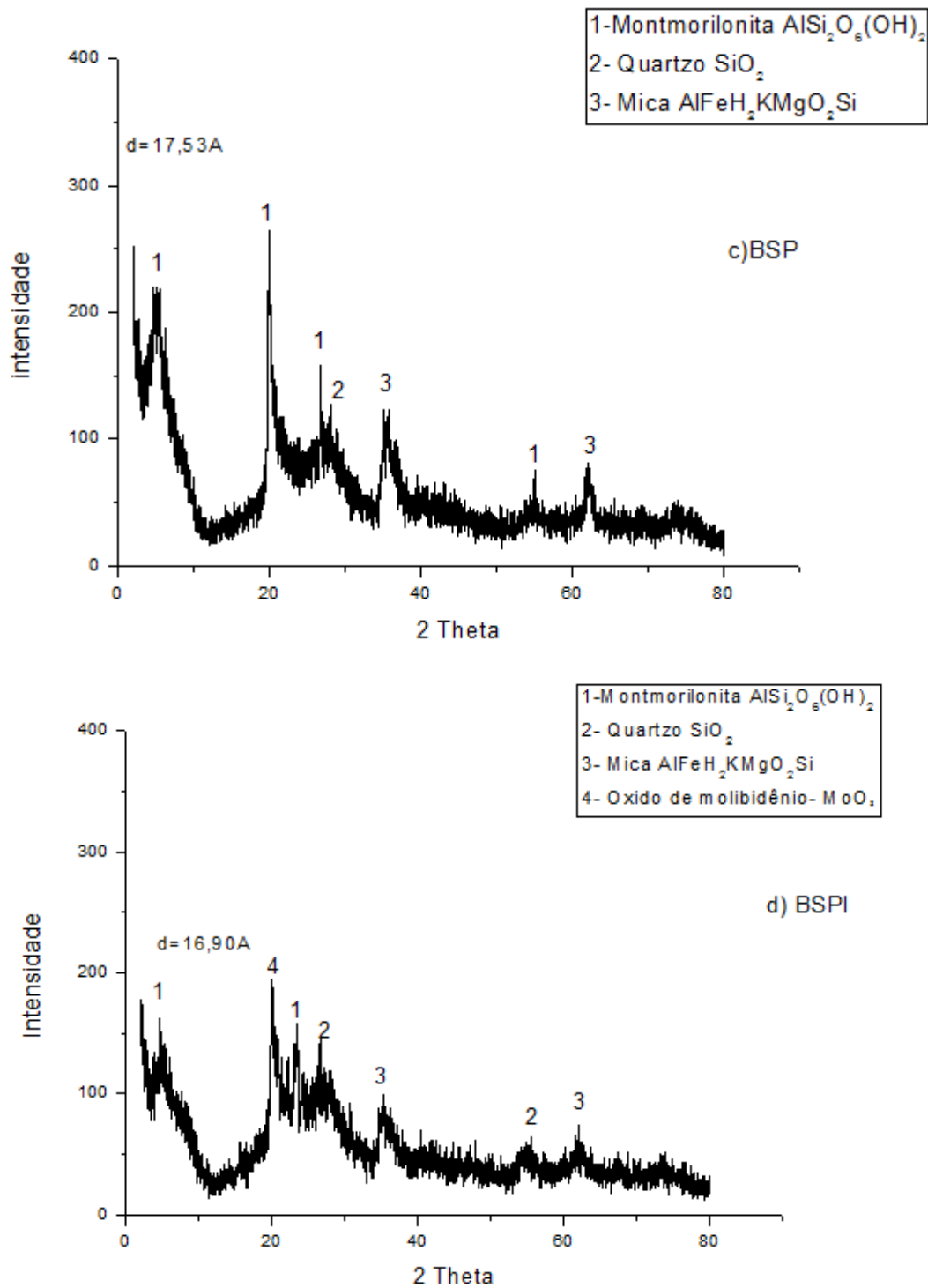
Para a argila bentonítica sódica natural impregnada (BSNI), Figura 16 (b), observou-se redução na intensidade do pico, da fase montmorilonita. Além disso, verificou-se a presença de alguns picos acima de 20° , referentes ao óxido de molibdênio resultante da impregnação a que a mesma foi submetida. A presença do óxido foi detectada pela análise das fichas 89-5108, 00-48-0036 e 01-077-2238, apresentadas no anexo II.

Em decorrência do tratamento térmico (calcinação) a que a argila foi submetida para fixação do metal, observou-se que houve uma redução do espaçamento basal de $14,92 \text{ \AA}$ para $9,65 \text{ \AA}$, na fase bentonita. Observa-se ainda que houve deslocamento do pico de reflexão (001), do suporte, quando calcinado, de $5,92^\circ$ para $9,15^\circ$.

Devido a este fato, torna-se possível observar que o processo de calcinação, influenciou provavelmente na redução da distância interlamelar, e também no desaparecimento do primeiro pico da fase que referencia o argilomineral. Em trabalhos realizados por Sátiro (2013) e Lima (2013), também

foi relatada à influência do deslocamento do pico de reflexão com a distância basal quando submetido ao processo de calcinação.

Figura 97- Curvas de difração de raios X das argilas sódica pilarizada (c) e pilarizada impregnada (d)



Analisando as Figuras 17 (c) e 17(d), as quais correspondem à argila bentonítica pilarizada e a argila bentonítica pilarizada e impregnada, verificou-se que não ocorreu destruição das fases características da argila, mediante o processo de pilarização.

Como a pilarização é um tratamento químico geralmente utilizado em argilas lamelares com o intuito de aumentar o espaçamento basal por meio da inserção de poli-hidroxicátions na sua estrutura, o material resultante, após o aquecimento, originou compostos estáveis, formando um pilar de sustentação entre as lamelas.

Observou-se, daí, que o método de pilarização utilizado neste trabalho obteve resultados satisfatórios, pois após a argila passar pelo tratamento químico (pilarização), o material apresentou um espaçamento interlamelar maior quando comparada com a sua forma natural, passando de 14,92 Å para 17,53 Å da argila pilarizada, resultados similares também foram encontrados na pesquisa desenvolvida por Marinho (2012), que obteve para a argila natural um espaçamento de 11,99 Å e para a pilarizada 14,13 Å.

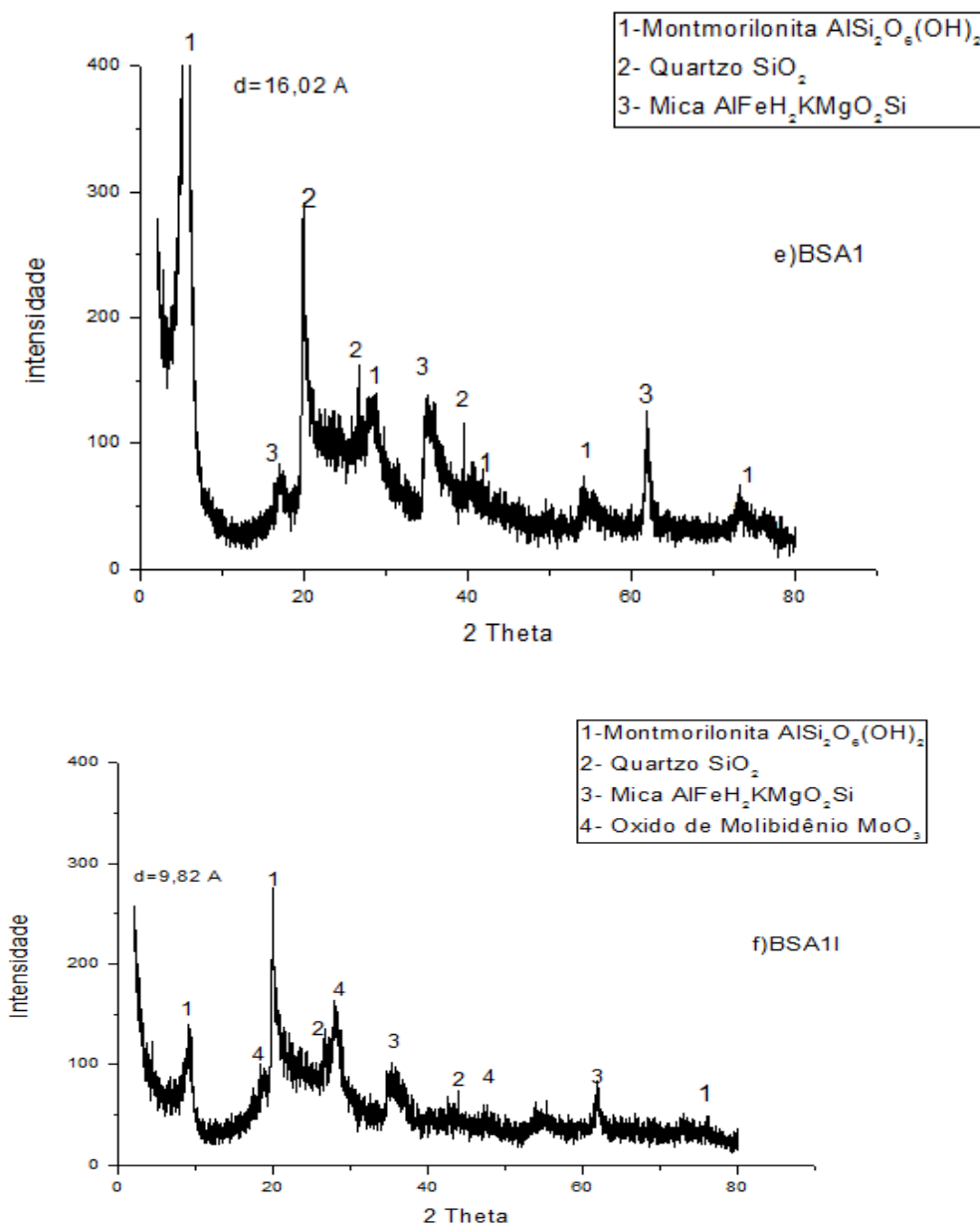
Observa-se também que após o processo de pilarização e impregnação simultâneos, houve a inserção dos óxidos do metal, o MoO_3 , na superfície da argila; no entanto percebeu-se a redução do espaçamento interlamelar entre a Bentonítica Sódica Pilarizada (c) e a Bentonítica Sódica Pilarizada Impregnada (d). Demonstrando eficiência da impregnação com o aparecimento da fase do óxido de molibidênio, em 2θ aproximadamente igual a 20° , para a amostra Bentonita Pilarizada Impregnada (BSPI), resultado este também observado por Sátiro (2013) e Lima (2013) quando submeteram suas argilas atapullgita e vermiculita a esse tipo de tratamento.

Zatta (2013) também realizou o tratamento de pilarização da motmorilonita juntamente com o de impregnação com zircônio e observou um aumento do espaçamento basal de 12,2 Å para 22,6 Å. Ele também menciona na sua literatura que até o momento o mecanismo de ligações químicas entre os pilares de óxidos com as lamelas da montmorilonita não está completamente esclarecido, com exceção do argilomineral beidelita, pois foram realizados estudos por IR que demonstram a formação de ligações químicas

após o processo de calcinação entre os grupos silanol com óxido que compõem os pilares, ex: Si-OH-AL.

Observa-se, portanto, que o tratamento de pilarização juntamente com o de impregnação, foi efetivo, pois, haja vista que se observou, nas amostras deste trabalho, um aumento da área superficial e a inserção do óxido de molibdênio na sua estrutura.

Figura 18 - Curvas de difração de raios X das argilas bentonita sódica ácida 1 (e) e ácida 1 impregnada (f)



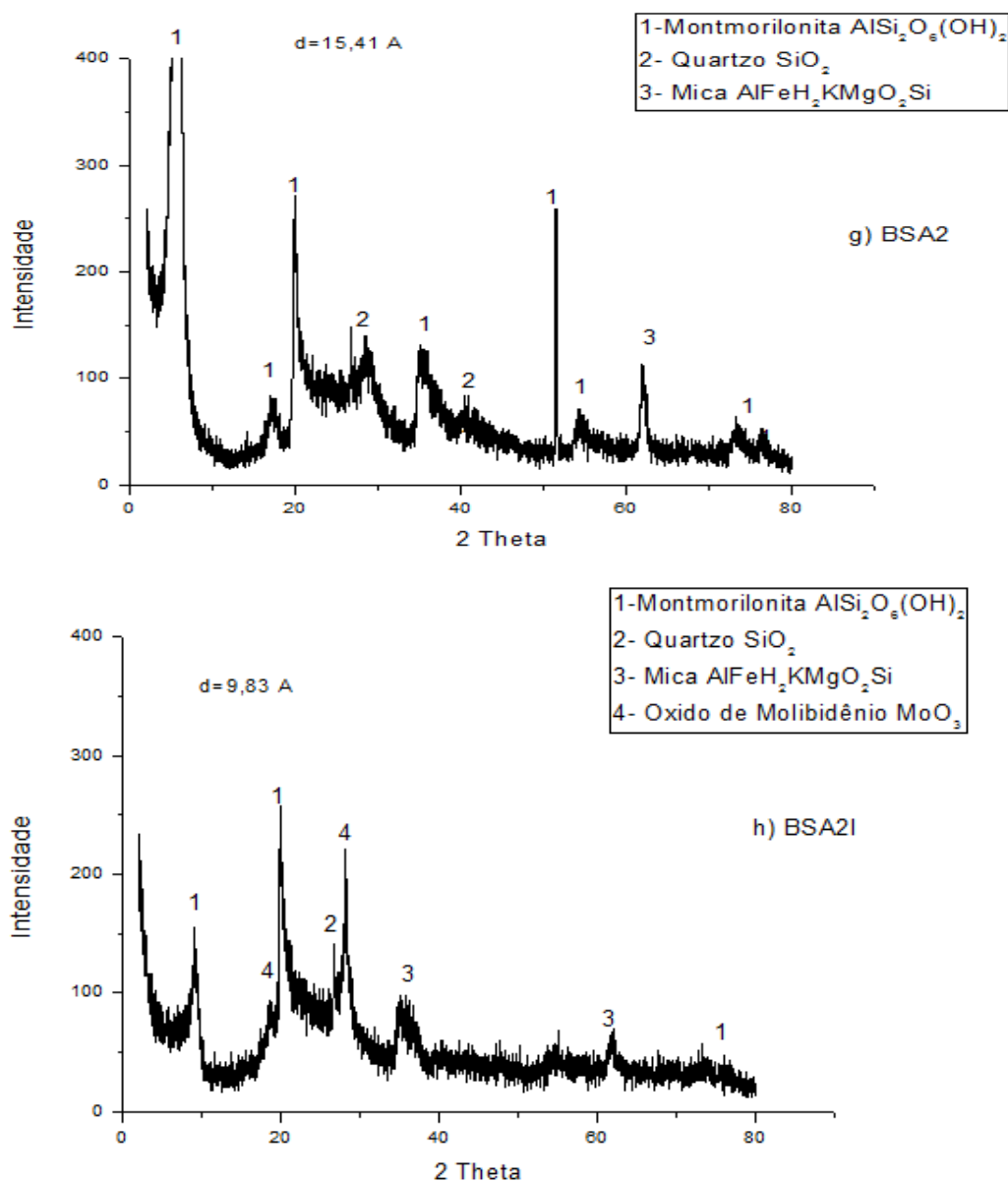
Após o tratamento com o ácido clorídrico a 6M, foram verificadas, nas curvas de difração de raios X da Bentonita Sódica Ácida 1 e Bentonita Sódica Ácida 1 Impregnada, figuras 18(e) e 18(f) respectivamente; percebe-se que a intensidade dos picos características da argila bentonita sódica ácida 1 impreganda (BSA1) diminui com o tratamento ácido, atribuído ao desarranjo da estrutura com a inserção do íons hidrônio na argila natural.

Com relação ao pico característico da argila bentonita ácida 1, após o tratamento, em relação ácida1 impregnada, constatou-se diminuição do pico de 16,02 Å para 9,62 Å, devido provavelmente à utilização de altas temperaturas (550 °C) do processo de impregnação.

Estudos realizados por Sátiro (2013) obtiveram resultados similares com a argila atapulgita; ao mesmo tempo verificou-se que as fases relacionadas a impurezas como a mica e o quartzo tiveram leve aumento. Também foi constatado por Santos (2013) ao mostrar que a adição de variáveis como a agitação mecânica e, conseqüentemente, um tempo maior de contato da argila com a solução ácida, resulta em um decréscimo do pico caraterístico da paligorsquita e, para as fases que correspondem às impurezas, ocasiona a elevação na intensidade ou o pico permanece inalterado.

Em seguida se constata, no espectro de difração, em aproximadamente 20°, o aparecimento de uma nova fase Figura 19, referente à argila ácida impregnada (f), devido à inserção do metal presente no óxido de molibdênio.

Figura 19 - Curvas de difração de raios X das argilas bentonita sódica ácida 2 (g) e sódica ácida 2 impregnada (h)



Quando se analisam os resultados obtidos na curva de difração de raios X da argila bentonita ácida 2 (BSA2), nota-se uma redução na fase argila, quando comparada com a argila bentonita ácida 2 impregnada (BSA2I), de 15,41 Å para 9,83 Å, respectivamente. Esta redução foi provavelmente causada, pela modificação estrutural da argila ocorrida através do processo de lixiviação, além de ser constatado que o H_2SO_4 tem um efeito mais intenso que o HCl nesse processo.

Observou-se ainda que, mesmo a argila bentonita sódica ácida 2, tendo sido tratada com um ácido mais intenso atingiu, segundo a análise de drx seu objetivo, que era o aumento do seu espaçamento basal, pois a argila bentonita sódica natural tem 14,92 Å e a bentonita sódica ácida 2 15,41 Å.

Nas análises das fases dessa argila notou-se a presença do metal Molibdênio (Mo) na argila BSA2I, evidenciando que é devido ao processo de impregnação.

4.1.2. Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os resultados da composição química, determinados por EDX, podem ser observados na Tabela 2, referente à argila Bentonítica sódica nas formas: natural (BSN), natural impregnada (BSNI), pilarizada (BSP), pilarizada impregnada (BSPI), ácida com HCL (BSA1), ácida com HCL impregnada (BSA1I), ácida com H₂SO₄ (BSA2) e ácida com H₂SO₄ impregnada (BSA2I).

Tabela 2- Composição química referente às argilas: (BSN), (BSNI), (BSP) e (BSPI), (BSA1), (BSA1I), (BSA2) e (BSA2I)

Elemento	BSN(%) ¹	BSNI(%) ²	BSP(%) ³	BSPI(%) ⁴	BSA1(%) ⁵	BSA1I(%) ⁶	BSA2(%) ⁷	BSA2I(%) ⁸
SiO ₂	53,13	48,63	51,01	48,63	53,69	40,5	54,2	45,15
Al ₂ O ₃	23,00	21,04	23,44	29,00	31,48	27,3	24,73	20,77
Fe ₂ O ₃	14,16	14,28	16,24	14,12	10,72	14,5	10,88	8,28
MoO ₃	0,0	10,75	----	7,50	---	10,56	---	6,88
Outros	9,553	5,6	3,31	---	4,11	1,8	3,88	2,29

Fonte: Própria 2015

¹ BSN(Argila bentonítica Sódica Natural)

² BSNI(Argila Bentonítica Sódica Natural Impregnada)

³ BSP(Argila bentonítica sódica pilarizada)

⁴ BSPI(Argila bentonítica sódica pilarizada impregnada)

⁵ BSA1(Argila bentonítica sódica ácida com HCL)

⁶ BSA1I(Argila bentonítica sódica ácida com HCL impregnada)

⁷ BSA2(Argila bentonitica ácida com H₂SO₄)

⁸ BSA2I(Argila bentonitica ácida com H₂SO₄impregnada)

Observa-se, na Tabela 2, que os resultados atestam a composição característica do argilomineral montmorilonítico, presentes nas amostras da argila bentonítica (BSN), que é composta, sobretudo por SiO_2 , Al_2O_3 , e Fe_2O_3 .

Analisando esses resultados é possível verificar que os teores mais elevados de óxidos foram os de silício e de alumínio, perfazendo assim mais de 75% de cada amostra, valores esses coerentes com a literatura (SOUZA SANTOS, 1992; CUTRIM et. al., 2014).

Bertella et. al (2011) constaram, através da análise de EDX, uma composição de 69% e 20% de SiO_2 e de Al_2SO_3 , respectivamente, nas amostras da argila natural.

Já Marinho (2012) obteve para as amostras da argila natural, o percentual de 63,60% de SiO_2 e de 21,52% de Al_2SO_3 .

Para as amostras impregnadas com MoO_3 , como a Bentonita Sódica Natural Impregnada (BSNI), Bentonita Sódica Ácida 1 Impregnada (BSA1I) e Bentonita Sódica Pilarizada Impregnada (BSPI), Bentonita Sódica Ácida 2 Impregnada (BSA2I). Notou-se que a presença do MoO_3 , em suas composições, que variaram de 10,75% ; 10,56% , 7,50% e 6,88%, respectivamente, sofreu influência do tratamento, o qual contribuiu com a eficácia da dispersão física dessas argilas.

Já na comparação entre a argila natural (BSN) e a natural impregnada (BSNI), ocorreu uma pequena queda nas porcentagens do Al_2SO_3 e do SiO_2 , de 23% para 21,04% e de 53,13% para 48,63%, respectivamente, levando a crer que essa queda nos percentuais foi provocada, pelo tratamento químico de impregnação realizado na estrutura da amostra com o óxido de molibdênio.

Este comportamento também foi verificado no trabalho de Sátiro (2013), que fez a impregnação da argila atapulgita e a utilizou como catalisador na síntese de biodiesel. Os valores encontrados por Sátiro (2013) para a atapulgita natural (AN) e para a natural impregnada (ANI) foram, respectivamente: 32,48% e 28,68% para o SiO_2 e de 9,10% e 7,57% para o Al_2O_3 .

Ao se analisar os resultados para as Bentonitas; ácida 1 (BSA1) e ácida 1 impregnada (BSA1), e a ácida 1 (BSA2) e ácida 2 impregnada (BSA2I), também se observou um decréscimo na quantidade dos óxidos de SiO_2 e Al_2O_3 , atribuído, sem dúvida ao ataque ácido que resultou na lixiviação desses óxidos, substituindo os mesmos pelo íon H_3O^+ . Resultados esses também percebidos em Lima (2013) que utilizou a argila vermiculita como suporte e catalisador na síntese de biodiesel. Para a vermiculita ácida se obteve: 81,68% e para ácida impregnada 64,40% de SiO_2 e para Al_2O_3 4,79% e 3,93%.

Entre a argila pilarizada (BSP) e a pilarizada impregnada (BSPI) observou-se, porém, um aumento do teor de alumínio que passou de 23,44% para 29,00%, respectivamente, quando comparada com a sua forma natural (BSN) que é de 23,00%. Isto ocorreu devido, ao processo de pilarização. O mesmo foi verificado com Marinho (2012) que encontrou, em sua argila natural, o valor de 21,52% e passou a ter valores com a argila pilarizada e a pilarizada impregnada de 38,82% e 43,18%, respectivamente; contudo, para as amostras de argila estudadas, também se observou a presença de minerais de ferro, com teores variando entre 8,28 e 16,24%. Esses teores de Fe_2O_3 são típicos de argilas do município de Boa Vista-PB, e são, provavelmente, provenientes de argilominerais do grupo da esmectita, ou seja, montmorilonita. Valores semelhantes foram percebidos por Souza Santos (1992) e Cutrim et. al., (2014) que encontraram teores que variam entre 8,38 e 16,42%.

Além disso, foram considerados como outros, na Tabela 2, prováveis contaminações com reagentes utilizados na impregnação e/ou possível contaminações causadas, em parte, por substâncias contidas nos porta-amostras, que também são identificados através dessa técnica de caracterização.

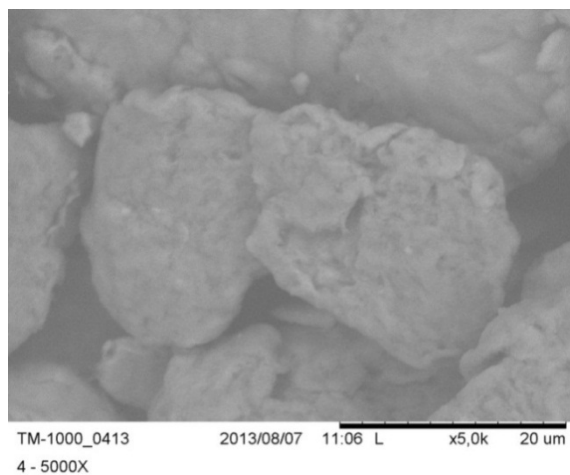
Outro ponto que também pode ser mencionado é o fato de que a argila utilizada nesse estudo foi de natureza sódica; no entanto, devido ao elemento sódio possuir massa molecular pequena não foi possível ser detectada a sua presença pelo equipamento utilizado durante esta análise, fato este também observado na literatura de Marinho (2012).

Logo, os resultados obtidos pela análise de EDX se encontram em conformidade com as literaturas já mencionadas e se percebeu que o material apresentou teores de óxido de molibdênio, confirmando a efetividade dos tratamentos químicos aos quais as amostras foram submetidas.

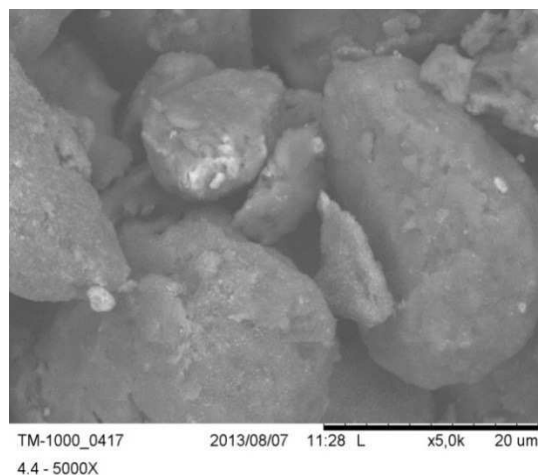
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os resultados obtidos através da Microscopia Eletrônica de Varredura para as argilas natural (BSN), natural impregnada (BSNI), pilarizada (BSP), pilarizada impregnada (BSPI), ácida 1 (BSA1), ácida 1 impregnada (BSAI1), argila ácida 2 (BSA2) e argila ácida 2 impregnada (BSAI2), podem ser observados na Figura 19 (a) e (b), (c) e (d), (e) e (f), (g) e (H), respectivamente, com ampliação de 5000x.

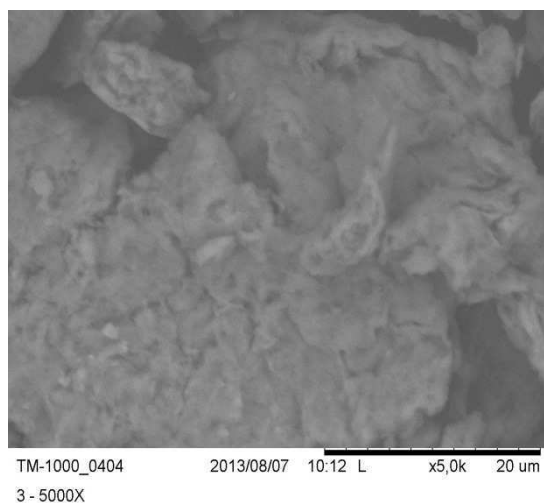
Figura 10 - Morfologia das argilas. a) Argila bentonítica sódica natural e b) Argila bentonítica sódica natural impregnada. c) Argila bentonítica sódica pilarizada, d) argila bentonítica sódica pilarizada impregnada. e) Argila bentonítica sódica ácida 1, f) Argila bentonítica sódica ácida 1 impregnada. g) Argila bentonítica sódica ácida 2, h) Argila bentonítica sódica ácida 2 impregnada.



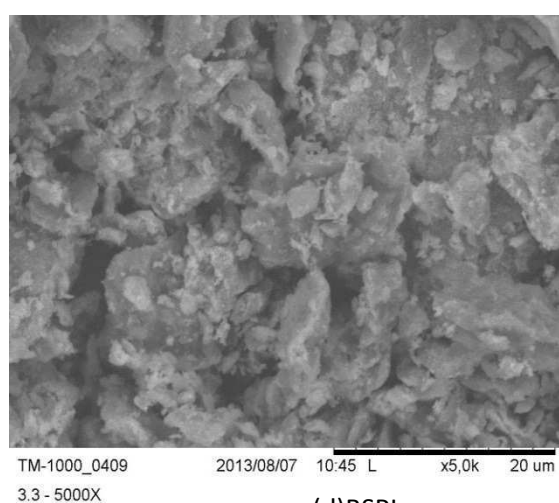
(a)BSN



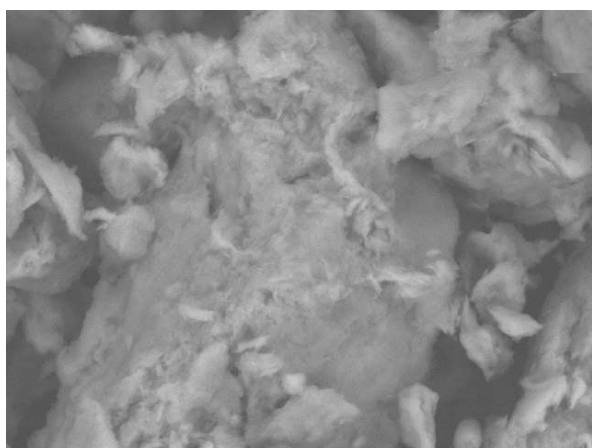
(b)BSNI



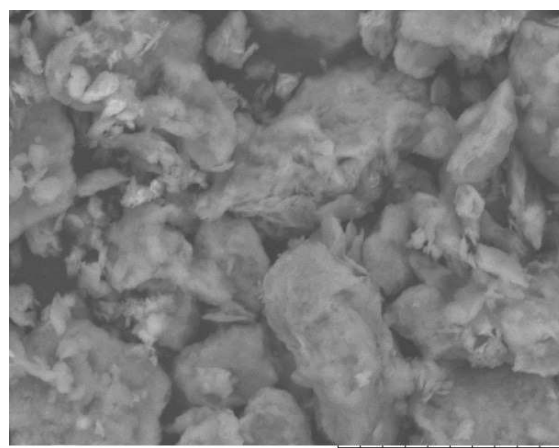
(c)BSP



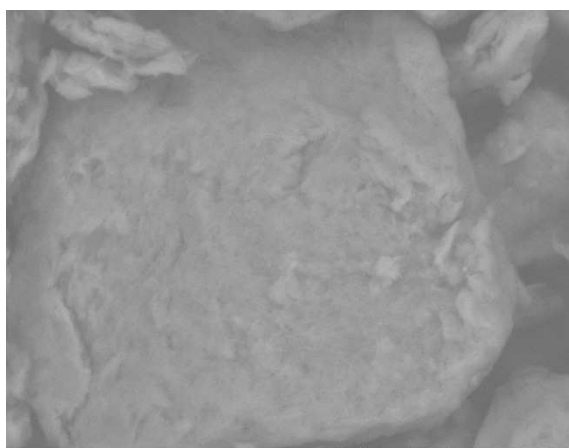
(d)BSPI



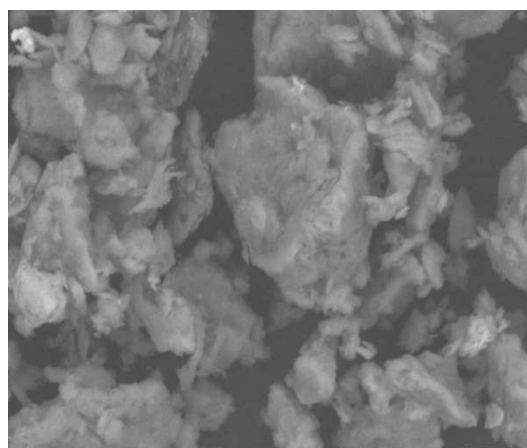
(e)BSA1



(f)BSA1I



(G)BSA2



(H)BSA2I

Analisando as micrografias da Bentonita Sódica Natural (a) e da Bentonita Sódica Natural Impregnada (b), observa-se a não uniformidade no tamanho das partículas e, com ampliação 5000x, foi possível verificar que as partículas que se encontram aglomeradas, não sendo possível a distinção clara da morfologia lamelar. Entretanto, não se verificaram mudanças significativas em relação às suas estruturas, porém os aglomerados da argila natural impregnada apresentaram uma superfície mais homogênea do que os da argila natural.

Resultados similares foram encontrados por outros pesquisadores, como Pereira (2008) e Marinho (2012), os quais relatam que a morfologia da argila natural e da natural impregnada, se apresentava com formas variadas de aglomerados de partículas, estando em concordância com a morfologia do material sintetizado nesta tese.

Com base nas micrografias das amostras Bentonita Sódica Ácida 1 (c) e Bentonita Sódica Ácida 1 Impregnada (d), Bentonita Sódica Ácida 2 (g) e Bentonita Sódica Ácida 2 Impregnada (h), foi possível observar aglomerados de morfologia irregular. Além disso, se percebe que ocorreram mudanças após o tratamento químico pois se verificou que na amostra quimicamente tratada há presença de maior número de partículas, não ocorrendo uma distribuição homogênea das partículas e os grãos se apresentaram de diversos tamanhos.

O mesmo comportamento de morfologia irregular foi observado por Silva (2008) e Cutrim et. al.(2014) quando submeteram suas amostras de argila ao tratamento ácido.

Farias *et. al* (2015) também relatam que, ao submeter suas amostras de argila bentonítica ao tratamento ácido, observaram a formação de aglomerados com algumas regiões mais brilhantes referentes ao melhor espalhamento do metal sobre a superfície da argila.

Comparando as micrografias das argilas Bentonita Sódica Pilarizada (c) com a Bentonita Sódica Pilarizada Impregnada (d) pode-se, entretanto, perceber que ambas possuem características semelhantes quanto ao perfil. Nos perfis podem ser visualizadas partículas mais desagregadas na superfície da argila, quando comparadas com a argila na forma natural (BSN).

Silva *et al.* (2004) e Marinho (2012) relataram que ao submeter suas amostras de argila aos tratamentos químicos pilarização e impregnação também observaram mudanças nos perfis de suas amostras, isto é, perfis irregulares quando comparada a morfologia da argila natural.

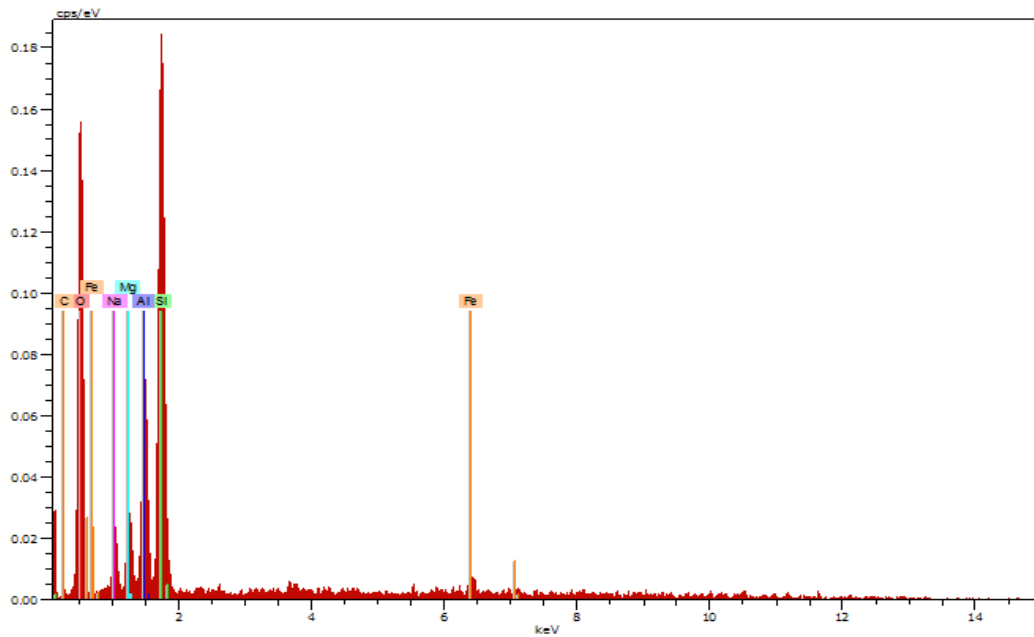
Contudo, em relação à morfologia de todas as amostras verificou-se que estão de acordo com as argilas desse grupo, pois não apresentam regularidade, estando de acordo com o já mencionada anteriormente.

Logo, para as argilas que foram submetidas aos tratamentos químicos como pilarização, ativação ácida e impregnação neste trabalho, também se observa, que foram tratamentos efetivos, pois foram detectadas alterações nas morfologias das argilas quando submetidas aos referidos tratamentos pela análise das suas micrografias.

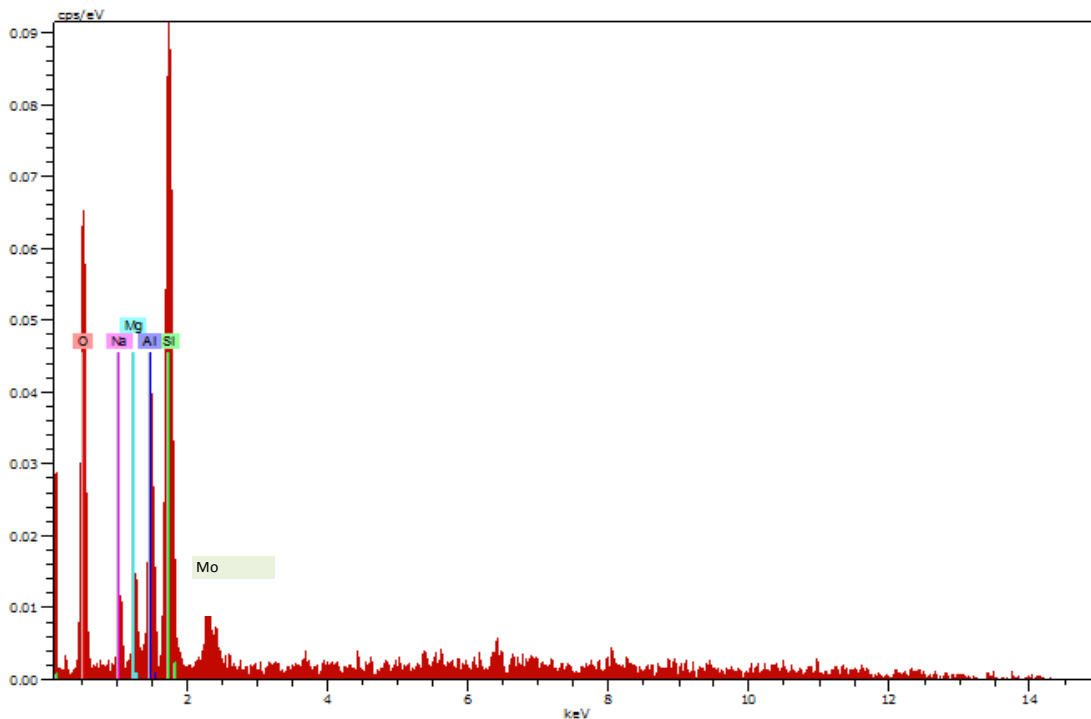
4.1.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Através dos resultados da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva observa-se a composição química qualitativa das argilas nas formas: natural (BSN), natural impregnada (BSNI), pilarizada (BSP), pilarizada impregnada (BSPI), ácida1(BSA1), ácida1 impregnada (BSA1I), ácida 2 (BSA2), ácida 2 impregnada (BSA2I), ilustradas na Figura 21 (a), (b), (c) e (d),(e), (f), (g),(h), respectivamente.

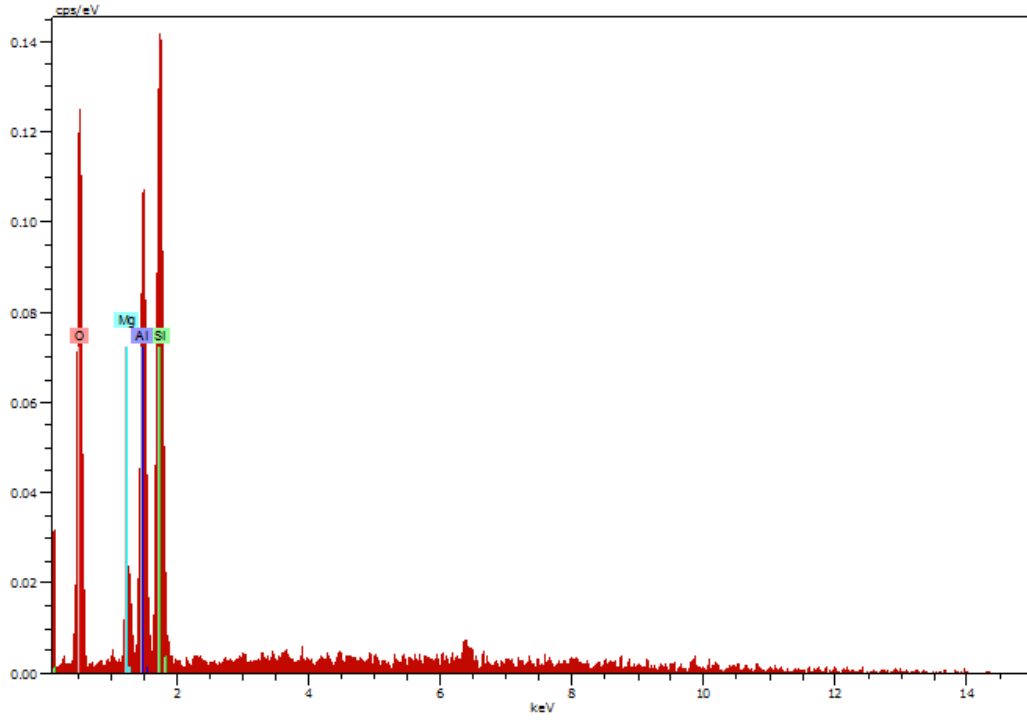
Figura 21- Espectroscopia de energia dispersiva das argilas: a) Argila bentonítica sódica natural e b) Argila bentonítica sódica natural impregnada. c) Argila bentonítica sódica pilarizada, d) argila bentonítica sódica pilarizada impregnada. e) Argila bentonítica sódica ácida 1, f) Argila bentonítica sódica ácida 1 impregnada. g) Argila bentonítica sódica ácida 2, h) Argila bentonítica sódica ácida 2 impregnada.



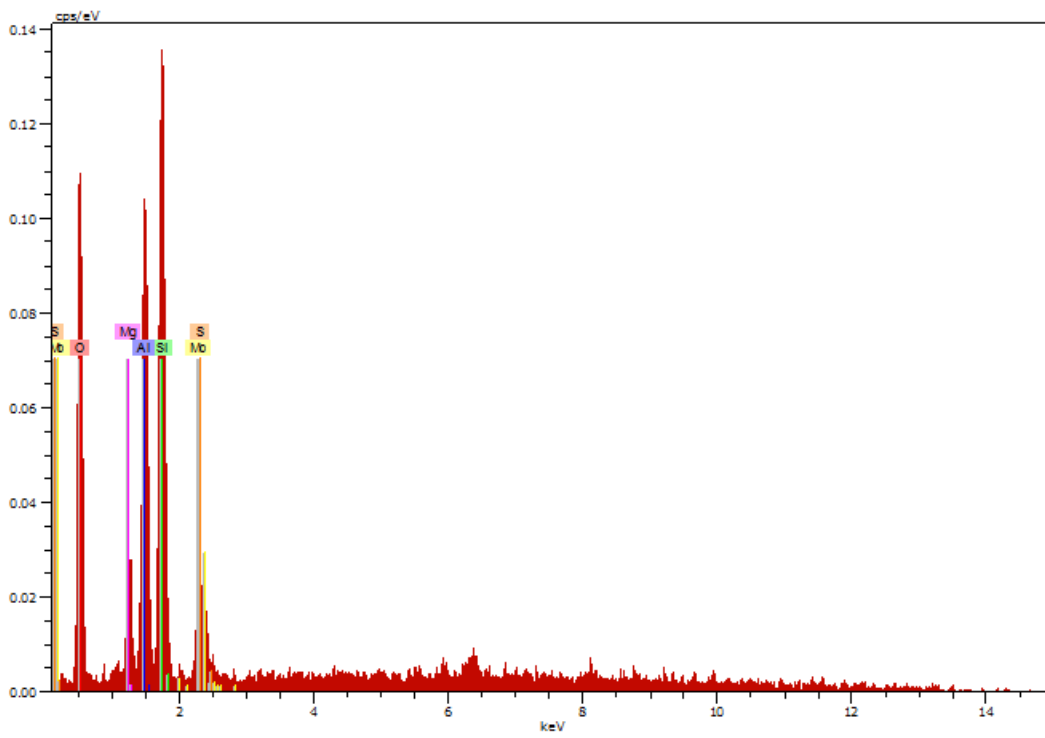
(a) BSN



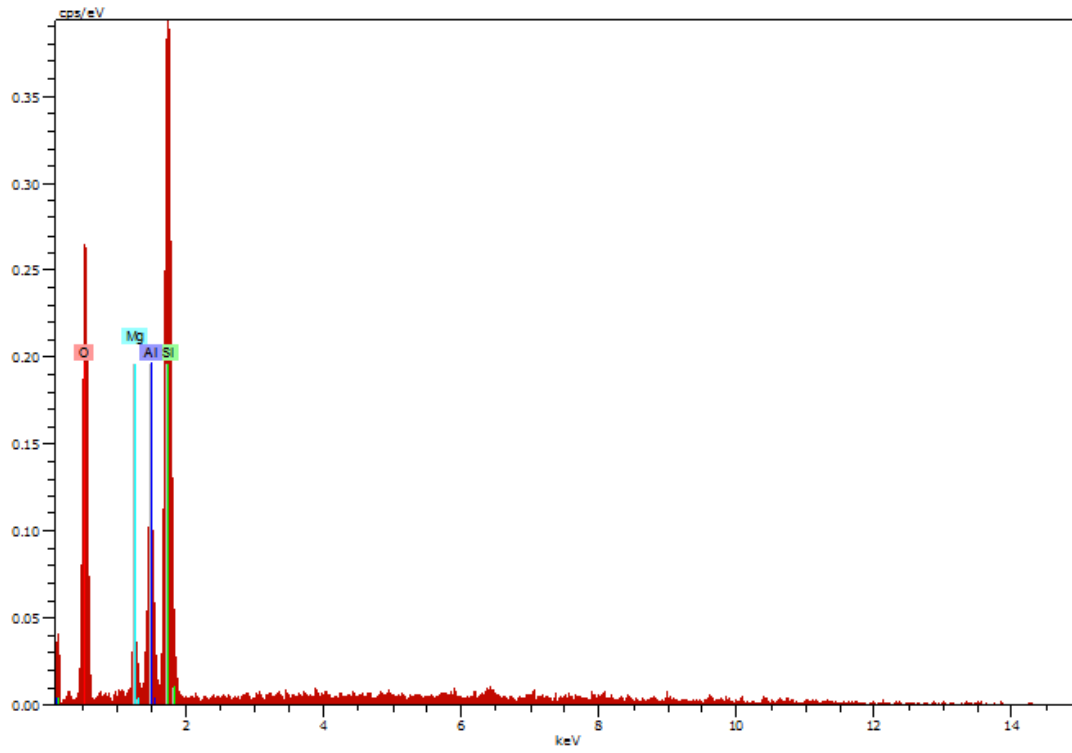
(b) BSNI



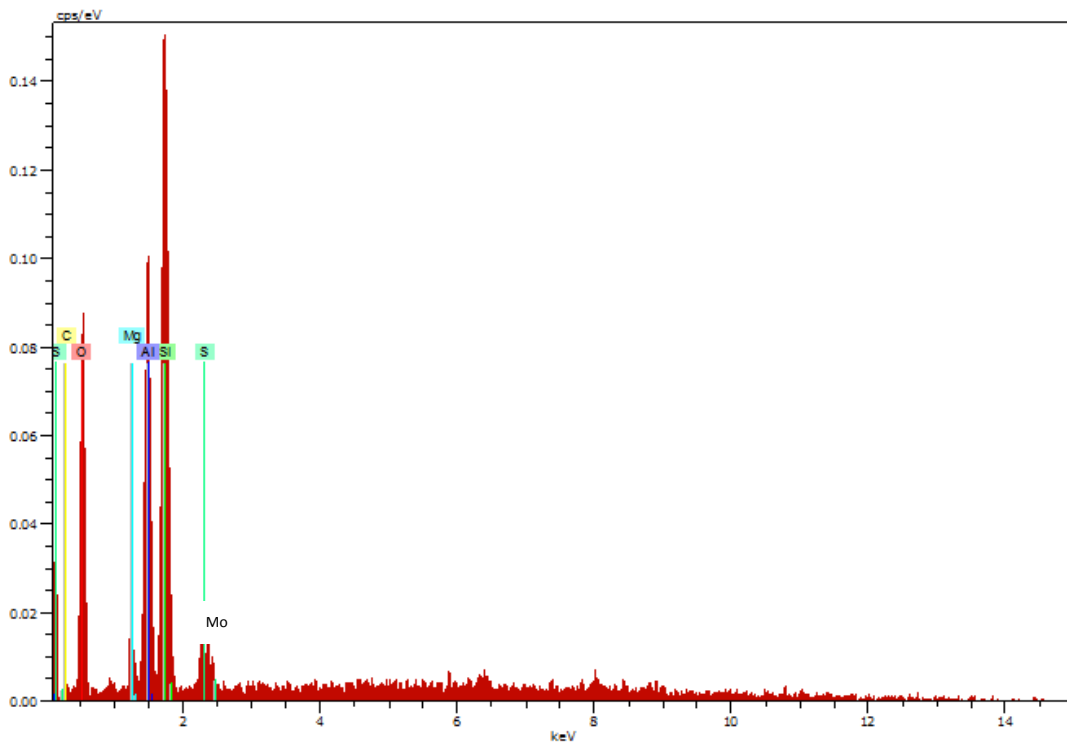
(c)BSP



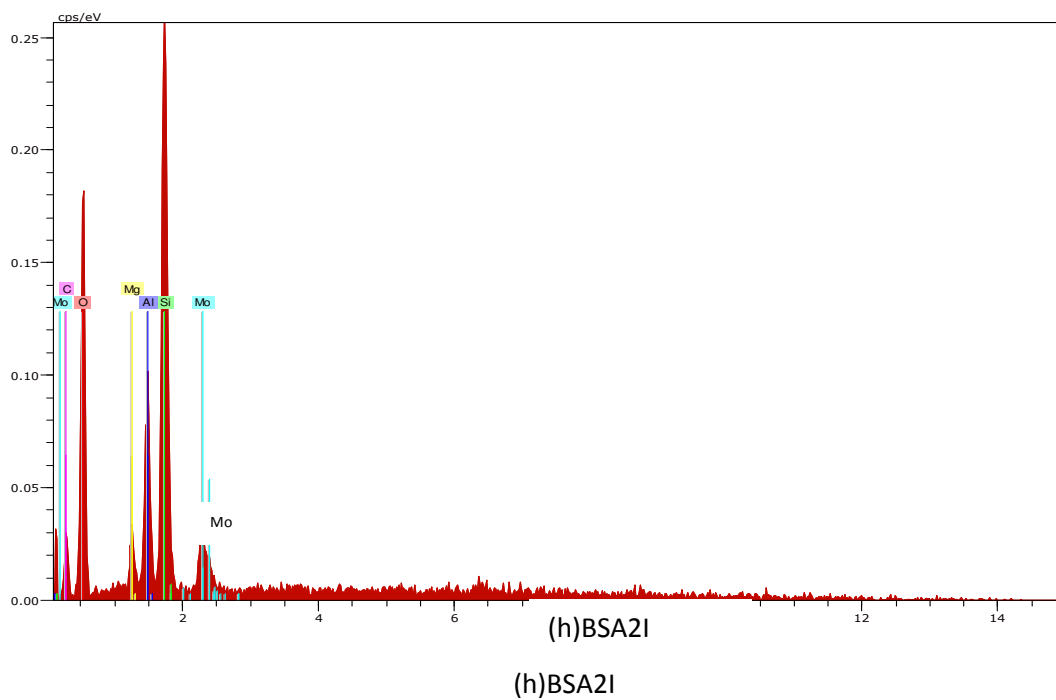
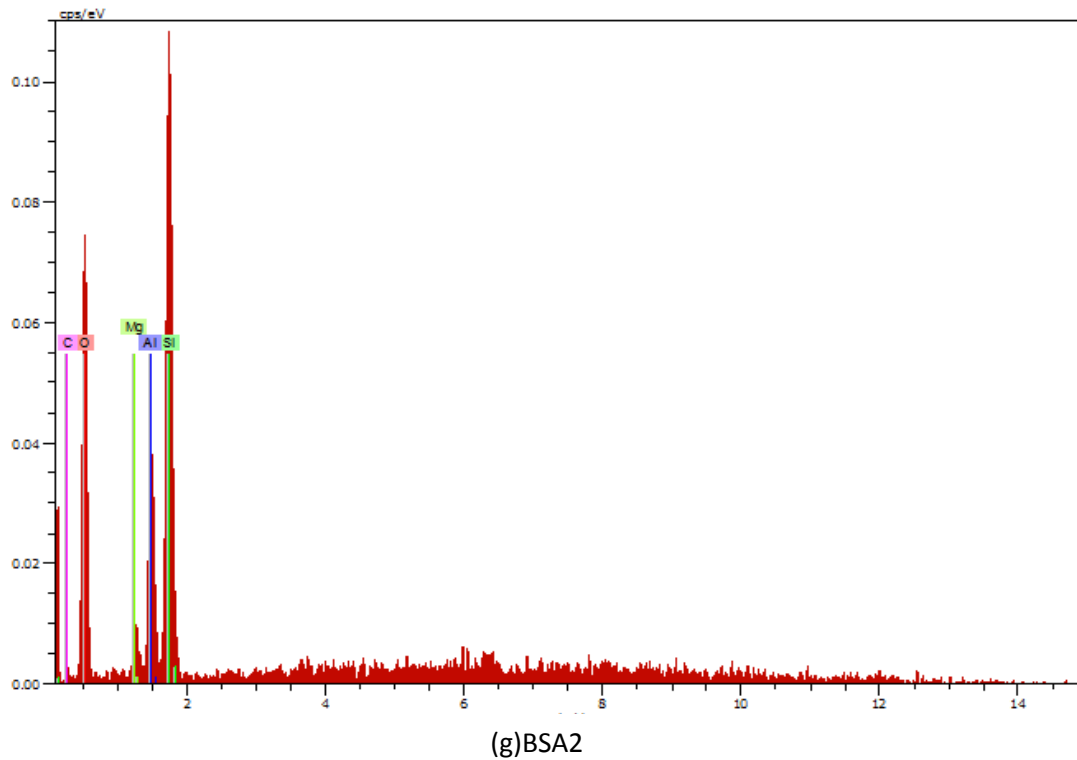
(d)BSP



(e)BSA1



(f)BSA1I



Observou-se que as amostras apresentam, em sua composição Si, Al, Mg, O e Na, evidenciando uma composição típica da montmorilonita, fato

também este que já foi confirmado através da análise de EDX, além de apresentar também em sua composição, o Fe, característico de bentonitas.

Logo e se baseando em trabalhos realizados com as argilas por Rodrigues *et al.* (2004), Marinho (2012) e Cutrim *et. al.*(2014) foi possível verificar que esta amostra se trata de uma argila montmorilonita.

Nota-se, ainda, que a amostra c (Bentonítica Sódica Natural Impregnada) em comparação com a amostra a (Bentonítica Sódica Natural) apresenta o óxido de molibdênio, confirmando a eficácia do processo de impregnação, observado também pela análise EDX. Esse detalhe, também foi verificado por Lima (2013), quando submeteu a argila vermiculita ao tratamento de impregnação.

Analisando os resultados de EDS e os comparando com as análises de EDX para as argilas: pilarizada (c), e pilarizada impregnada (d), observou-se um leve aumento do composto alumínio, devido possivelmente a formação do íon Keggin na estrutura da amostra de argila, fato este também mencionado por Marinho (2012).

Nas figuras 19 (d) argila pilarizada impregnada, (f) argila bentonítica sódica ácida 1 impregnada e (h) argila bentonítica ácida 2 impregnada, verifica-se a presença de molibdênio indicando que houve modificação química com a introdução do metal da estrutura da argila, fato promissor para a ação de ativação catalítica da argila.

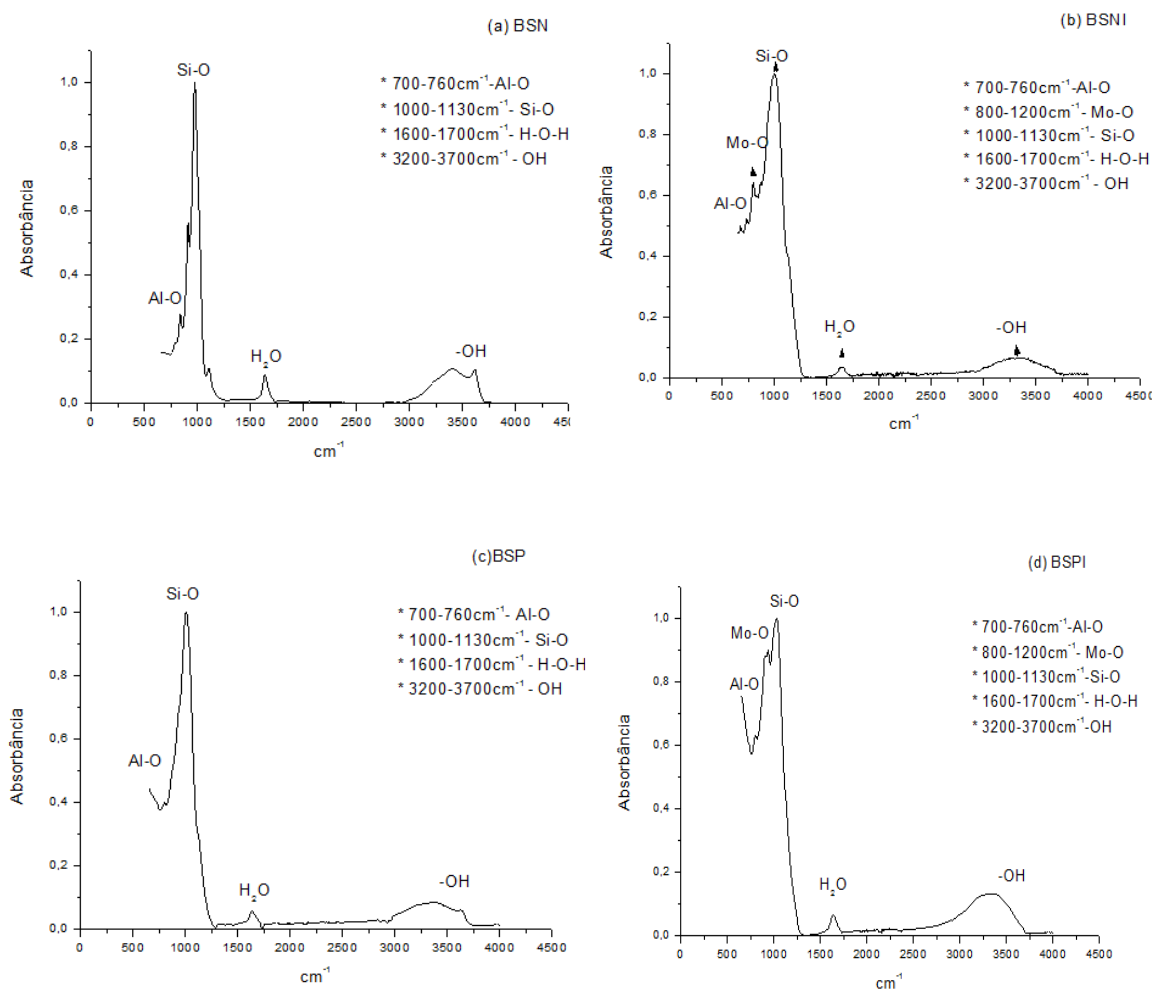
Esta modificação também foi observada por Marinho (2012) quando submeteu argila bentonítica ao tratamento de pilarização e impregnação do metal na estrutura da argila.

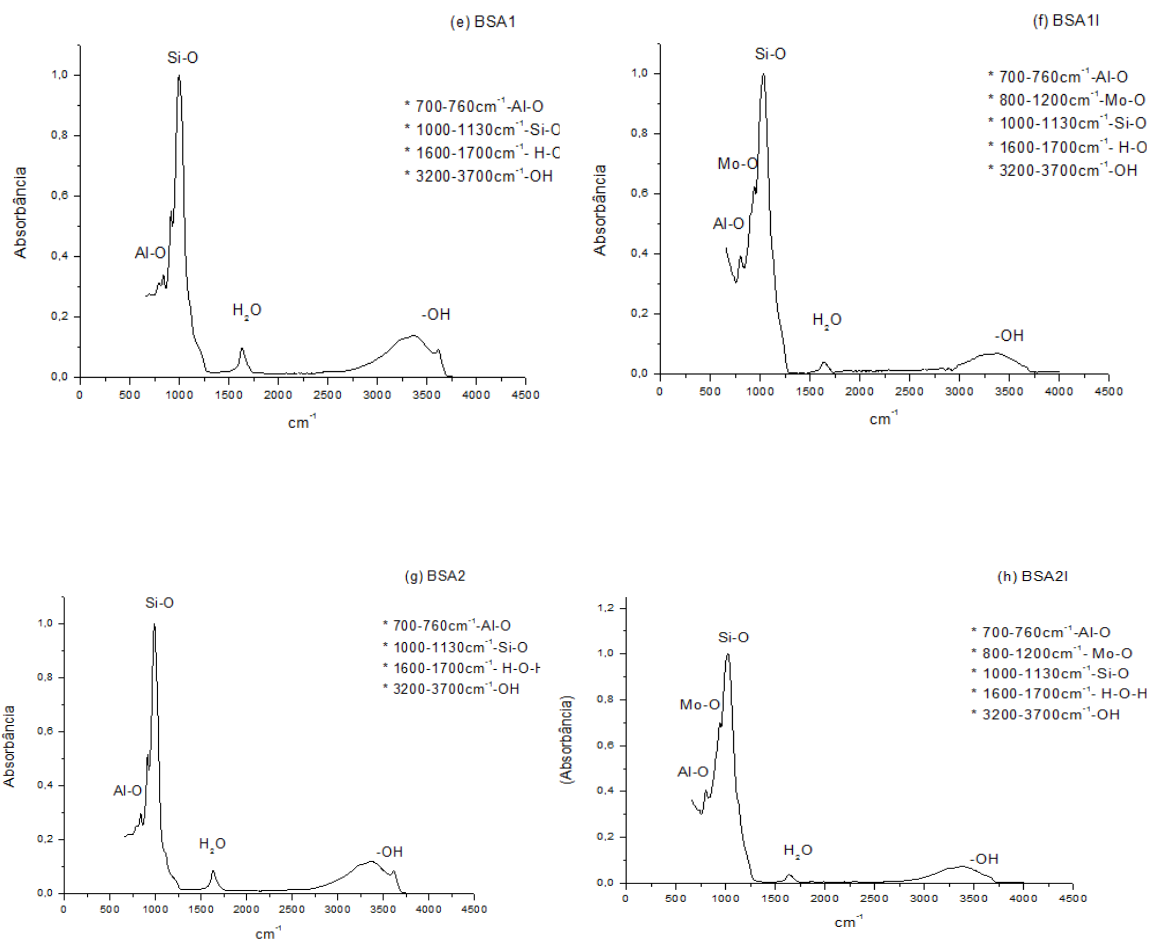
Logo, esses resultados se encontram em conformidade com a literatura já mencionada, comprovando a eficiência da metodologia utilizada neste trabalho.

4.1.5. Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Por intermédio das figuras a, b, c, d, e, f, g, h é possível a visualização dos espectros vibracionais, na região espectral do infravermelho, das absorbâncias da argila, nas formas: natural (BSN), natural impregnada (BSNI), pilarizada (BSP), pilarizada impregnada (BSPI), ácida1 (BSA1), ácida1 impregnada (BSA1I), argila ácida 2 (BSA2), e argila ácida 2 impregnada (BSA2I). Podem-se comparar as bandas de absorbância e relacionar a grupos e suas ligações de estiramentos, deformações sejam elas simétricas ou assimétricas.

Figura 22 - Espectroscopia na região do infravermelho das argilas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h).





Os principais eventos espectroscópicos de absorvância estão listados na Tabela 3.

Tabela 3- Principais absorções nos espectros do infravermelho das amostras (a,b,c,d,e,f,g,h)

Nº de onda (cm ⁻¹)	Bandas de atribuição	Referências
3200-3700	Estiramento -OH	Marinho (2012), Cutrim et. al. (2014), Santos (2014).
1600- 1700	Água absorvida (H-O-H)	Marinho (2012)), Cutrim et. al. (2014).
1000-1130	Deformação axial Si-O-Si	Marinho (2012), Santos (2014)
800-1200	Mo-O	Silva (2011)a, Marinho(2012) Sátiro (2013), Lima (2013)
700-760	Al-O	Silva (2008), Marinho (2012), Lima (2013).

Fonte: Própria 2015.

Ao analisar os espectros das figuras bentonita sódica natural(a), bentonita sódica natural impregnada(b), bentonita sódica pilarizada(c), bentonita pilarizada impregnada(d), bentonita sódica ácida 1(e), bentonita sódica ácida 1 impregnada (f), bentonita sódica ácida 2(g) bentonita sódica ácida 2 impregnada (h), nota-se a existência das seguintes bandas vibracionais:

Em $3200-3700\text{ cm}^{-1}$ referentes às frequências de estiramento de OH, representadas pela banda característica da presença de hidroxilas (grupo OH da água de hidratação) mencionadas por Marinho (2012) e Cutrim *et. al.*(2014).

Em $1600-1700\text{ cm}^{-1}$, banda característica de deformação angular da água absorvida (H-O-H), em $1000-1130\text{ cm}^{-1}$ a banda característica do estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si, em $700-760\text{ cm}^{-1}$ são referentes às vibrações de deformação do Al-O segundo Silva (2008), Marinho (2012) e Lima, (2013).

Verifica-se uma similaridade em todos os espectros diferindo apenas na banda de vibração relativa em torno de $800-1200\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao surgimento da ligação Mo-O nas argilas impregnadas.

Este aparecimento das bandas referentes à ligação Mo-O, refere-se ao fato das amostras terem sido tratadas quimicamente, através do processo de impregnação utilizando o trióxido de molibdênio. Esses resultados encontram suporte em estudos realizados por Silva (2008), Marinho (2012), Lima (2013) e Sátiro (2013) que, ao analisarem as argilas, também encontraram as bandas de ligações dos grupos já citados.

Santos (2014) utilizou a técnica de FTIR para verificar a adsorção do sal na estrutura da argila tratada e obteve espectros de infravermelho para a bentonita sódica, com uma banda em 3626 cm^{-1} atribuída às vibrações de alongamento assimétrico do grupo estrutural hidroxílico (-OH) próprio da argila. Em 3420 cm^{-1} e 1644 cm^{-1} observam-se as vibrações de estiramento do grupo-OH referentes à água intercalada na esmectita, e em 1039 cm^{-1} observou-se a banda atribuída às ligações Si-O.

Desde então, os resultados de espectroscopia de infravermelho não apontam mudanças significativas nas bandas referentes às ligações metal-oxigênio, metal-hidroxila da amostra impregnada pelo método de dispersão

física, o que indica que o processo de impregnação não modifica a organização a curto alcance da montmorilonita.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E DOS BODIESEIS

Independente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado é fator importante e precisa ser assegurada; para isto, é necessário que este produto esteja dentro das especificações internacionais aceitas para o seu uso. Por isto foram realizadas, nesse trabalho, as análises de viscosidade e cromatografia gasosa para avaliar a qualidade dos biodieseis produzidos.

4.2.1. Sistema S1- Reator Batelada com Pressão Autógena

4.2.1.1. Viscosidade Cinemática e Cromatografia Gasosa

Os valores obtidos para viscosidade cinemática e conversão em éster foram comparados com os parâmetros estabelecidos pela resolução nº 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em que independente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada, por isso é oportuno que este produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para seu uso, os quais estabelecem valor máximo para a viscosidade de $6\text{mm}^2/\text{s}$ e mínimo em teor de conversão em éster de 96,5%.

Após as caracterizações dos materiais argilosos os mesmos foram testados como catalisadores na reação de transesterificação do óleo de soja. Na Tabela 4 estão apresentados os resultados referentes aos testes catalíticos realizados com os catalisadores com o óleo de soja.

Tabela 4- Viscosidade e conversão para o óleo de soja e dos produtos obtidos pela síntese

CATALISADOR	VISCOSIDADE MÉDIA (mm ² /s)	REDUÇÃO DA VISCOSIDADE (%)	CONVERSÃO EM ÉSTER (%)
Óleo de Soja	34,28	-----	-----
Prova em Branco	32,23	5,98	5,54
BSN ⁹	30,15	12,05	6,96
BSNI ¹⁰	26,28	23,33	12,71
BSP ¹¹	32,76	4,43	2,47
BSPI ¹²	28,93	15,60	14,86
BSA1 ¹³	36,88	7,58	37,33
BSA1I ¹⁴	11,55	66,30	46,57
BSA2 ¹⁵	21,36	37,68	39,30
BSA2I ¹⁶	19,21	43,96	13,51

Fonte: Própria 2015. PB (óleo vegetal submetido as mesmas condições de reação).

Observando o valor da viscosidade cinemática do óleo de soja, cujo valor encontrado foi de 34,28 mm²/s, nesta pesquisa, percebe-se que a mesma está em concordância com o valor obtido por Machado (2003) e Marinho (2012), que encontraram valores de 35 mm²/s e 34,28 mm²/s, respectivamente.

⁹ BSN (Argila bentonítica Sódica Natural);

¹⁰ BSNI (Argila Bentonítica Sódica Natural Impregnada);

¹¹ BSP (Argila bentonítica sódica pilarizada);

¹² BSPI (Argila bentonítica sódica pilarizada impregnada);

¹³ BSA1 (Argila bentonítica sódica ácida com HCL);

¹⁴ BSA1I (Argila bentonítica sódica ácida com HCL impregnada);

¹⁵ BSA2 (Argila bentonítica ácida com H₂SO₄);

¹⁶ BSA2I (Argila bentonítica ácida com H₂SO₄ impregnada).

Avaliando os parâmetros de conversão em éster através da Tabela 4, percebe-se que a argila sódica natural (BSN), não foi efetiva para a produção do biodiesel pois apresenta resultado bem próximo ao valor da prova em branco. Esses valores estão coerentes com os resultados obtidos por Sátiro (2013), que relatou a pequena atividade catalítica dos argilominerais, na forma natural, quando comparado aos da argila tratada quimicamente.

Para a amostra bentonita sódica pilarizada, que foi submetida às modificações químicas, observa-se uma conversão em éster consideravelmente baixa, ou seja, abaixo de 10%. Resultado este semelhante aos dos dados encontrados na literatura de Lima (2013), quando comparado aos catalisadores que sofreram tratamentos químicos, porém difere da literatura de Marinho (2012), que obteve 36,72% de conversão com argila pilarizada.

Conforme Pergher e Sprung (2005), Marinho (2012) e Cutrim et. al (2014), os processos de pilarização e impregnação com óxido de molibdênio contribuíram para a redução das viscosidades dos produtos obtidos, como também pode ser observado neste trabalho.

Logo e analisando os resultados obtidos para as amostras que foram submetidas a tratamentos químicos, em conjunto com a impregnação do MoO_3 , as amostras BSA1I e BSA2I, foram as que apresentaram melhores resultados, demonstrando uma redução da viscosidade para valores de 66,30% e 37,68%, respectivamente, quando comparada com a argila natural.

Os experimentos usando a argila bentonita sódica ácida 1 impregnada foram os que apresentaram menor valor viscosidade, 11,55 mm^2/s , quando comparados às outras amostras e, conseqüentemente, uma taxa de conversão em éster de 46,57%. Este valor de taxa de conversão pode ser justificado pelo processo químico de acidificação, que favoreceu o aumento da área superficial do material, o que pode vir a auxiliar a inserção do metal na estrutura e, desse modo, influenciar na conversão em éster.

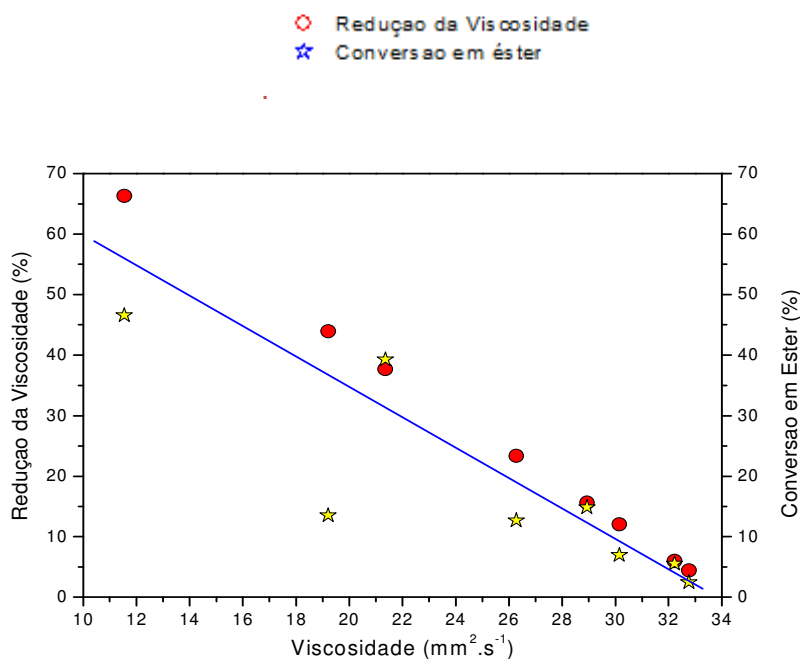
Relatos semelhantes, para amostras de argilas ácidas impregnadas, foram observados por Lima (2013) que para o parâmetro de conversão em éster utilizando com o catalisador vermiculita ácida impregnada (VAI), e

atapulgita ácida impregnada (ACI), que obteve valores de 44,43% e 55,02%, respectivamente.

Observou-se que os valores das viscosidades cinemáticas a 40 °C, para todos os biodieseis obtidos a partir dos catalisadores heterogêneos (argilas) desta pesquisa, se encontram acima do limite permitido pela ANP, já citados acima. Entretanto, os catalisadores demonstraram uma atividade catalítica eficiente, pois promoveu uma redução significativa da viscosidade e aumento da conversão em éster etílico.

Logo, com base nos resultados da Tabela 4, observa-se que existe uma tendência de relação entre a redução de viscosidade e conversão em éster, ou seja, maior a redução de viscosidade, tende a uma conversão maior em éster enquanto que para uma viscosidade de 11,55 mm²/s se obteve uma redução de viscosidade de 66,30% e uma conversão em éster de 46,57%. Com base nos resultados da Tabela 4, pode-se observar, na Figura 23, que há realmente certa proporcionalidade entre a redução de viscosidade à taxa, e entre a taxa e a conversão em éster.

Figura 11 - Relação entre a redução de viscosidade e conversão em éster em função da viscosidade para o sistema S1



4.3. Otimização dos parâmetros reacionais

O processo de otimização tem, como finalidade, neste trabalho, extrair o melhor rendimento possível, ou seja, estabelecer prioridades para maior eficiência e eficácia em busca de obter os melhores rendimentos em conversão de ésteres.

Logo, com o propósito de aprofundar e continuar os estudos sobre a utilização de bentonitas como catalisadores e/ou suportes catalíticos, para a produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação, foram selecionados os melhores resultados em conversão em éster e um parâmetro reacional como o tempo, variando em 1h e 4h.

Após realizar a síntese com esses catalisadores foram realizadas as análises de cromatografia visando verificar o percentual de conversão do óleo em ésteres etílicos

Nesta etapa do trabalho foram testadas as bentonitas na forma: ácida1(BSA1), ácida 1 impregnada (BSA1I), ácida 2 (BSA2) e ácida 2 impregnada com o óxido de molibdênio(BSA2I).

4.3.1. Análise da Cromatografia do Biodiesel

4.3.1.1. Sistema S1- Reator Batelada com Pressão Autógena

Através do acompanhamento do parâmetro tempo determinado nesta pesquisa, foram selecionados os melhores catalisadores e se realizou a análise de cromatografia para as argilas BSA2I, com tempo de 1h, BSA2 com tempo de 4h, BSA1I com tempo de 1h e BSA1 com tempo de 4h.

Tabela 5- Dados da taxa de conversão dos biodieseis com 1h e 4h

CATALISADOR	CONVERSÃO EM ÉSTER (%)
BSA2I-1h ¹⁷	19,74
BSA2-4h ¹⁸	39,30
BSA1-4h ¹⁹	65,59
BSA1I-1h ²⁰	21,11

Fonte: Própria 2015

Avaliando a taxa de conversão em éster, observou-se que BSA2I-1h apresentou 19,74% de conversão. Entretanto, para amostra BSA2-4h observou-se um crescimento na taxa de conversão 39,30%. Com isso, pode-se confirmar como anteriormente já foi dito, que o processo de ativação ácida, neste caso, aumentou as propriedades catalíticas da argila.

Já para a amostra BSA1I-1h, verificou-se uma taxa de conversão de 21,11%, enquanto a amostra BSA1-4h apresentou 65,59% de conversão. Observa-se, assim, que a amostra BSA1-4h foi a que obteve a maior taxa de conversão em éster.

Logo, observou-se que os melhores resultados para a conversão em éster foram obtidos pelas argilas ácidas, devido aos grupos ácidos que facilitaram o processo catalítico.

4.3.1.2 Sistema S2- Reator Parr

Nesta etapa o Biodiesel foi sintetizado em reator Parr, nas mesmas condições reacionais estabelecidas para o reator Batelada com Pressão Autógena e com mesmos catalisadores; Argila bentonítica sódica ácida 2

¹⁷ Argila bentonítica sódica ácida 2 impregnada(BSA2I)

¹⁸ Argila bentonítica sódica ácida 2 (BSA2)

¹⁹ Argila bentonítica sódica ácida 1 (BSA1)

²⁰ Argila bentonítica sódica ácida 1 impregnada(BSA1I)

impregnada (BSA2I), Argila bentonítica sódica ácida 2 (BSA2), Argila bentonítica sódica ácida 1 (BSA1), Argila bentonítica sódica ácida 1 impregnada (BSA1I), podendo ser observados através da Tabela 6.

Tabela 6- Dados da taxa de conversão dos biodieseis com 1h e 4h

CATALISADOR	CONVERSÃO EM ÉSTER (%)
BSA2-1h ²¹	93,43
BSA2I-4h ²²	81,95
BSA1-1h ²³	88,83
BSA1I-1h ²⁴	85,12
BSA1I-4h ²⁵	79,67

Fonte: Própria 2015

Observando os resultados da tabela 6, foram feitas as seguintes observações:

Para as amostras Argila bentonítica sódica ácida 2 (1h), e Argila bentonítica sódica ácida 1 (1h), verificou-se que foram as que apresentaram resultados mais significativos, com teores de ésteres em torno de 93,43% e de 88,83%, respectivamente, estando bem próximas às especificações da ANP, que estipulam um teor de éster mínimo de 96%. Este comportamento demonstra a relevância dos parâmetros da agitação e pressão no processo de obtenção do Biodiesel, quando comparamos com sistema do reator Batelada com Pressão Autógena, que obteve resultados para as argilas bentonítica sódica ácida 1 (4h) e bentonítica ácida 2 (4h), resultados de conversão em éster de 65,59% e 39,30%, demonstrando assim resultados inferiores.

Outro fator que pode ser observado é que, com um tempo menor de reação, ou seja, de 1h, obtiveram-se valores de conversão em éster maiores do que os com tempo de reação de 4h.

²¹ Argila bentonítica sódica ácida 2 impregnada(BSA2I),

²² Argila bentonítica sódica ácida 2 (BSA2),

²³ Argila bentonítica sódica ácida 1 (BSA1),

²⁴ Argila bentonítica sódica ácida 1 impregnada(BSA1I).

Cutrim et. al 2014, quando variaram o tempo de reação com argilas ácidas em 1, 2, 4h, obtiveram conversões em éster de 81,88%; 83,01%; 81,53%., respectivamente.

Logo, foi possível observar a influência dos sistemas adotados para a conversão em éster, podendo-se constatar que as amostras submetidas ao Sistema reator batelada, obtiveram as menores conversões em éster, porém quando são condicionadas ao sistema de agitação e alta pressão, no caso do Sistema Parr , verificou-se um acréscimo no teor de conversão em éster significativo.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que:

A partir dos resultados das curvas de difração de raios-X é possível perceber que as amostras da argila Bentogel – J, se trata de uma argila bentonítica que apresenta a fase montmorilonita predominante, pois, através dessas, é que foram encontrados os picos que representam a argila bentonítica sódica natural, tal como, quartzo e mica.

O tratamento de pilarização proposto neste trabalho obteve êxito, visto que a argila pilarizada apresentou aumento do seu espaçamento basal em relação à argila na sua forma natural, que era de 14,92 Å e passou a ter de 17,53 Å .

Pela análise de DRX constatou-se a presença de alguns picos acima de 20º referentes ao óxido de molibdênio resultado da impregnação a que a mesma foi submetida.

Também ocorreu redução dos picos de DRX característicos do suporte em virtude da incorporação do alumínio em sua estrutura.

Houve formação de partículas com diferentes tamanhos e aglomerados na estrutura do suporte catalítico.

Na análise de EDX verificaram-se os percentuais dos elementos que constituem a maior parte da composição química dos suportes, os quais são típicos de argilominerais e os maiores percentual são de SiO₄ e Al₂O₃, fato este também observado pelo EDs.

Os espectros das amostras obtidos por FTIR indicaram as bandas vibracionais que as compõem, como os grupos a Al-O, Si-O-Si, H₂O, e também o óxido de molibdênio, resultado do processo de impregnação por dispersão física.

A argila na forma natural não demonstrou atividade catalítica satisfatória para a obtenção de biodiesel, haja vista que esta, quando utilizada como catalisador, não obteve uma redução de viscosidade significativa quando comparada à viscosidade da prova em branco, embora tenha apresentado uma redução de viscosidade de 6,96% comparada à da prova em branco que foi de 5,54%.

Os processos de acidificação e inserção do metal no material argiloso foram efetivos e demonstraram aplicabilidade para reação de transesterificação, quando comparados à síntese realizada com a argila natural impregnada, de vez que, obtiveram aumentos de conversão em ésteres e redução de viscosidade. Logo, a reação conduzida em sistema reacional estático também pode ser utilizada na obtenção de biodiesel, por meio da reação de transesterificação.

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.

O tipo do sistema, reator em batelada com pressão autógena-S1 ou Reator Parr-S2 que é utilizado para a produção do biodiesel influencia o processo de transesterificação. Apesar do comportamento dos catalisadores ter sido reproduzido independente do sistema (equipamento) utilizado para produzir o biodiesel, o sistema S2 apresentou melhor eficiência.

O material argiloso obteve quando submetido a tratamentos químicos como ativação ácida, maiores percentuais de teor de conversão de ésteres em relação a argila "in natura". Desse modo, destaca-se a eficiência da amostra BSA2, atingindo teor de conversão em éster de 93,43%, em um sistema de reator Parr, com tempo de reação de uma hora.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 7, 2008.

AGROFEL, **soja ainda é a principal matéria-prima**. Disponível em: < <http://www.agrofel.com.br/noticia.php?id=246>. Acessado em: outubro de 2012.

ALBANEZ, N. E. F. K. **Preparação e caracterização de nanocompositos preparados com argilas esmectitas (bentonita), amido e sacarose**. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2008.

ALMEIDA, K. A.; MARTINS, L.; CARDOSO, D.; Preparação e propriedades de Zeólitas Faujasita contendo cátions amônio. **Editora Química nova**, Vol. 33, No. 5, 1077-1081, 2010.

ALVES, A. P. M.: **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsortivas**. Tese de Doutorado em Química. Universidade Federal da Paraíba. 2009.

ANDRADE, J.B. ; PINTO, A.C. ; GUARIEIRO, L.L.N. ; REZENDE, M.J.C. ; RIBEIRO, N.M. ; TORRES, E.A. ; LOPES, W.A. ; PEREIRA, P.A.P. ; J. BRAZ. **Chem. Soc.** 16 (2005).

AMORIM, L. V.: **Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo**. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2003.

ANJOS, M. A.; TAVARES, E. T.; MENDES, A. S.: **Relatório sobre a inclusão da nanotecnologia no fundo setorial de petróleo e gás (CT-PETRO)**, Brasília (2004).

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

NERIS, A. M., ARAÚJO, D.; Cavalcante, Y. ; FARIAS, A. F. F; Moura¹, K. F.; Cutrin, A. A. ; NASCIMENT, J. D. S. S.; LONGO, E. ; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. **Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel.** Associação Brasileira de Cerâmica, 2015.

AZEVEDO, D.M.P.; BELTRÃO, N.E de M. **O Agronegócio da mamona no Brasil.** 2.ed. Edição Revistada e Ampliada. Embrapa, 2007, p.23-25.

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

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** 1^a Ed. Editora: UFV, 2007.

BELTRÃO, N. E. M.; OLIVEIRA, M. I. P. **Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel.** Documento da Embrapa Algodão. 2008.

BELTRÃO, N.E. M.; VALE, L. S.: Plantas oleaginosas e suas características. **Revista Biodiesel.** nº 21, p. 32 –33. 2007.

BERGAYA, F.; AOUAD, A.; MANDALIA, T. **PILLARED CLAYS AND CLAY MINERALS.** Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, **Elsevier Ltd**, Vol. 1. 2006.

BERTELLA, F.; LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. **Pilarização de uma Argila Bentonita utilizando acetona como agente expensor.** *Perspectiva*, Erechim, v.35, nº 131, p. 7-16, setembro. 2011.

BERTELLA, F.; SCHWANKE, A. J.; LOPES, C. W.; PENHA, F. G.: **Estudo da ativação ácida de uma argila bentonita.** *Perspectiva*, nº 127, p. 105-111, setembro. 2010.

Biodiesel no Mundo. **Revista biodieselbr.com.** Acessado em Jan 2013. Disponível em :<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/mundo/biodiesel-no-mundo.htm>.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; CAMORIN, V. L.; SCHMAL, M.: **Thermal spreading of MoO₃ onto silica supports**. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 104, p. 6584- 6590, 2000.

BRITO, A.; BORGES, M.; ARVELO, R.; GARCIA, F.; DIAZ, M.; OTERO, N.: **Reuse of fried oil to obtain biodiesel: zeolites y as a catalyst**. International Journal of Chemical Reactor Engineering, (2007) Article A104.

CAMPOS, L. F. A.: **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. Tese de doutorado em Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2007.

CARVALHO, L.H. ; COSTA, R. B.; COUTINHO, M; GORETTI, F.; SILVA, E. M.; CANEDO, E. L.:**Influência da Concentração e Purificação da Argila na Estrutura e Permeação ao Vapor de Água de Nanocompósitos PEBDL/Bentonita**. Polímeros Ciência e Tecnologia, vol.23, n.1, p.108-114, 2013.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, Vol. 30, 2007.

CONCEIÇÃO, M. M.; CANDEIA, R. A.; DANTAS, H. J.; SOLEDADE, L. E. B.; CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P.: Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, vol. 34, nº 3, p. 477- 486. 2011.

CONCEIÇÃO, M. M.; DANTAS, M. B.; SILVA, F.C.; SANTOS, I. M .G.; SOUZA, A. G.; **Obtenção de biodiesel através da transesterificação do óleo de milho : conversão em ésteres etílicos de caracterização físico-química**, I congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, v. 1, 2005.

CORMA, A.; IBORA, S.; PRIMO, J. **Catalysts for the Production of Fine chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts**. Journal of Catalysis, v. 173, p. 315-321. 1998.

COSTA, T. C. C.; PASKOCIMAS, C. A.; DINIZ, J. D. M. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas de montmorilonita suportada com magnetita**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 04 a 08 de Novembro de 2012, Joinville, SC, Brasil.

DANTAS, S. L. de A.; GUEDES, I. C.; GOMES, N. L.; DUTRA, R. P. S.; FERREIRA, H. S. **Influência da razão argila/tensoativo na reologia de Fluidos não aquosos**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Joinville, SC, Brasil. 04 a 08 de Novembro de 2012

DEGEO (Departamento de Geologia). Disponível em: <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>. Acessado em: junho de 2012.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L. SANTACESARIA, E.: Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy and Fuels**, vol. 22, p. 207-217, 2008.

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). Sumário Mineral 2011. Bentonita. V. 31, Brasília. 2011.

DROZINSKI, V. S. **Caracterização petrológica e geoquímica dos argilominerais mectíticos do campo de fazenda alegre, Bacia do Espírito Santo**. Trabalho de Conclusão do Curso de Geologia apresentado na forma de monografia. 2004.

EMBRAPA SOJA (2007). Sistemas de Produção. Disponível em: http://www.cnpso.embrapa.br/download/tpsoja_2007_pr.pdf . Acessado Junho 2012.

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K.D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D.S.S.; CUTRIM, A. A., LONGO, E. ; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; Souza, A. G.; SANTOS, I. M.G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. **Revista Elsevier**. Fuel 160 (2015) 357–365.

FEREIDOOON, S. **Bailey's industrial oil and fat products: Chemistry, properties and health effects**. 6. ed. John Willey e Sons: New York, 2005.

FERNANDES, V. J.; SOUZA, A. G. **Energy & Fuel**, 2185 (19), 2005.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. D.; SCABIO, A. Biodiesel de soja-Texa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Revista Química Nova**. V.28, n.1, p.19-23, 2005.

FERREIRA, H. S. **Otimização do Processo de Organofilização de Bentonitas Visando seu Uso em Fluidos de Perfuração não Aquosos**. Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Processos. Universidade Federal de Campina Grande. 2009.

FREITAS, C.; PENTEADO, M. Biodiesel energia do futuro. São Paulo, **Editora Letra Boreal**, p.47-48, 2006.

GALVÃO, L. P. F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAÚJO, A. S.; JÚNIOR FERNANDES, V. J. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. **Química Nova**, Vol. 35, Nº. 1, p. 41-44, 2012.

GERIS, R. et al. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Química nova**, v. 30, n. 05, p. 1369-1373, 2007.

GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R. **Biodiesel e sua Sustentabilidade**. Disponível em http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_biodiesel_11_de_janeiro_de_2010-versao_final.pdf. Acessado em Junho 2012.

GOMES, M. M. R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe**. Dissertação de mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

GRECCO, S. T. F. ; RANGEL, M. C.; GONZÁLEZ, E. A. U.; Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**. vol.36 no.1 São Paulo, 2013.

GUERRA, D. L.; SANTOS, M. R. M. C.; AIROLDI, C. **Mercury adsorption on natural and organofunctionalized smectites - thermodynamics of cation removal**. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 4, p. 594-603, 2009.

GUERRA, S. R.: **Síntese, Caracterização e Desempenho de Argilas Pilarizadas com Zircônio na Alquilação de Benzeno com Olefinas**. Tese de doutorado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ. 2006.

GUERRA, D. L.; AIROLDI, C.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; VIANA, R. R. **Aplicação de Al-PILC na adsorção de Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+} utilizando modelos físico-químicos de adsorção**. Eclét. Quím. vol.32 nº3, São Paulo, 2007.

HENRIQUE, J. M. M.; LUCENA, I. L.; SILVA, M. L. P. **Utilização de argila quimicamente modificada como catalisador heterogêneo na obtenção de biodiesel por esterificação**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química-cobeq 2014, Santa Catarina.

HUANG, Y.; WANG, G.; VALENZUELA, R. X.; CORBERÁN, V. C. The thermal Industriais. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 11(2), p. 35 – 44, 1988.

HUANG, Y.; WANG, G.; VALENZUELA, R. X.; CORBERÁN, V. C. **The thermal spreading of antimony oxides onto F_2O_3** . Applied Surface Science, vol. 210, p. 346- 352, 2003.

INDUSTRIAIS - uma revisão – 1ª parte - **Revista Brasileira de Engenharia Química**, 11(2), p. 35 – 44, 1988.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4. ed., Brasília : Ministério da Saúde, p.593, 2008.

DONADEL, K. **Processamento e caracterização de filtros cerâmicos catalíticos obtidos a partir de fibras naturais de sílica amorfa**. Tese em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.

KIM, H. J., KANG, B. S.; KIM, M. J. , PARK, Y. M.; KIM, D. K.; *et al.* **Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst**. Catalysis Today, vol. 93-95, n. 1, p. 315-320, 2004.

KOJUCH, L. R.; MEDEIROS, K. M.; MORAIS, D. D. S.; LIMA, D. F.; ARAÚJO, E. M.; LIRA, H. L. **Membranas Poliméricas Microporosas obtidas de Nanocompósitos de Poliamida 6.6/Argila Bentonítica para Aplicação na Separação Água-Óleo**. 6º Congresso de pesquisa e desenvolvimento de petróleo e gás, 2011.

KNOTHE, G. **Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters**. Full Processing Technology, v. 86, p. 1059 - 1070, 2005.

KNOTHE, G.; Van GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P.: **Manual de biodiesel**. São Paulo: EdgardBlücher, p. 340. 2006.

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

LEÃO, L. S.: **Estudo empírico e cinético da esterificação de Ácidos graxos saturados sobre o Ácido Nióbico**. Dissertação de Mestrado-Escola de Química/Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

LEITE, C. E. T.; ANTUNES JÚNIOR, A. U.; SILVA, A. S.; PEREIRA, K. R. de O.; CARVALHO, M. W. N. C. Avaliação de catalisador silico alumino fosfático na reação de esterificação do óleo de soja. In: **Anais 8º Encontro Nacional de Catálise – Regional 1**, Natal, 2010.

LIMA, P. C. **O Biodiesel e a Inclusão Social**. Consultoria Legislativa . Brasília, 2004.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. SANTOS, J. C. O. **Caracterização térmica e oxidativa do biodiesel derivado do óleo de algodão**. Disponível em: http://www.annq.org/congresso2007/trabalhos_apresentados/T20.pdf.

Acessado em: setembro, 2010.

LIMA, E. G. **Avaliação do desempenho da argila vermiculita como catalisador na reação de transesterificação dos óleos de soja e algodão**. Dissertação. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2013.

LÔBO, I. P.; Sérgio FERREIRA, L. C.; BIODIESEL: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, Vol. 32, Nº 6, 2009.

LUNA, F, J.; SCHUCHARDT, U. **Argilas Pilarizadas – Uma Introdução**. Instituto de Química - UNICAMP, 1998.

MAIA; C. **Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas (2005).

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Resolução nº 117 de 21 junho 2006. Disponível em: http://www.puntofocal.gov.ar/notific_otros_miembros/bra217_t.pdf . Acessado em: dezembro de 2009.

MAPA (Ministério de Abastecimento, Pecuária e Agricultura). BRASIL PROJEÇÕES DO AGRONEGÓCIO 2010/2011 a 2020/2021. Brasília, 2011.

MAPA (Ministério de Abastecimento, Pecuária e Agricultura). BRASIL PROJEÇÕES DO AGRONEGÓCIO 2012/13 a 2022/23. Brasília, 2013.

MARINHO, J. C. **Biodiesel obtido a partir do óleo de soja e algodão utilizando argilas pilarizadas e impregnadas com óxido de molibdênio**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2012.

MARQUES, M.V.; F.F. NACIUK, et al. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v.33, p. 978-980. 2010.

MCMURRY, J. Química orgânica, 6 ed. São Paulo. Editora: Thompson, vol. 1, p. 402, 2005.

MELO, M. S.; MELO, T. F. S. ; CHINELATTO, A. S. A.; Adilson Luiz CHINELATTO, L. A. F. ; GUIMARÃES, G. B. Caracterização de argilas da Depressão do Piraí e da Bacia de Curitiba (PR), **Revista Brasileira de Geociências**. Mário Sérgio de Melo, 2010.

MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.: **Biodiesel from castor oil: a comparison of ethanolsis versus methanolsis**. Energy and fuels, 2006.

MENEGHETTI,S.M.P.;MENEGHETTI,M.R.;SERRA,T.M.;BARBOSA,D.C.;WOLF,C.R. ; **Biodiesel Production from Vegetable Oil Mixtures: Cottonseed, Soybean, and Castor Oils: Energy & Fuels**, 21, 3746–3747,2007.

MORAIS, M. S. A. **Biodiesel De Sebo: Avaliação De Propriedades E Testes De Consumo Em Motor A Diesel**. Dissertação de mestrado em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

MORALES-CARRERA, A. M. et. al. Argilas bentoníticas da península de Santa Elena, Equador. Pilarização, ativação ácida e seu uso como descorante de óleo de soja. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n 9, p 2287-2293, nov. 2009.

MORENO, E. L; RAJAGOPAL , K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, Nº 2, p. 538 - 542, 2009.

MORRETO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: **Livraria e Editora Varela**, p. 132 - 134, 1998.

Nanotecnologia no fundo setorial de petróleo e gás (CT-PETRO), Brasília (2004).

NELSON, K. Y.; COX, M. M. Lehninger: Princípios de bioquímica. 4. ed. **São Paulo: Sarvier**, p. 1232, 2006.

NERIS, A. M., ARAÚJO, D. , CAVALCANTE, Y., FARIAS, A. F. F; MOURA, K. F.; CUTRIN, A. A.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; LONGO, E. ; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. **Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel**. Associação Brasileira de Cerâmica, 2015.

NETO, T.; NETO, É. T.; ALBUQUERQUE, Â. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quím. Nova [online]**. 2009, vol.32, n.3, pp. 809-817.

OLIVEIRA, M. L. Artigo: **Bentonita**. DNPM/ SEDE, 2003.

OLIVEIRA, M. L. Artigo: **Bentonita**. DNPM/ SEDE, 2006.

PENG, B. S. **Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis**. Process Safety and Environment Protection, 7, 2008.

PEREIRA, A. C. S.; FERREIRA, M. S.; SARTORI, M. N.; MOURA, E. A. B.; VALENZUELA DIAZ, F. R. **Inchamento de argilas organofílicas em solventes orgânicos**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 04 a 08 de Novembro de 2012, Joinville, SC, Brasil.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicatomesoestruturado MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação de Mestrado em Química. João Pessoa, PB: UFPB, p.98, 2010.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. Tese de doutorado. USP, São Paulo – SP, 2008.

PERGHER, S. B. C.; SPRUNG, R. Pilarização de uma argila brasileira com poliidroxications de alumínio: preparação, caracterização e propriedades catalíticas. **Química Nova**, v. 28, n^o 5, 2005.

PIASSON, J.; WITTEE, Christian; BERTELLA, Francine; PENHA, F. G. PERGHER, ; S. B. C.; LENGELER, H. C. M. Flotação da mistura argila-quartzo com surfactantes e estudos de pilarização . **Química Nova**, Vol. 34, No. 3, 468-471, 2011.

PICCOLI, R.; MEXIAS, A.; FIGUEIRA, R.; MONTEDO, O; BERTAN, F. **Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais**. 17^o CBECIMat, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B.;

Biodiesel: an Overview; Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 16, nº 6B, novembro/dezembro 2005.

POUSA, G. P. A. G. **Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - UnB, p. 55, Brasília, DF. 2007.

PUNA, J. F.; GOMES, J. F.; BORDADO, J. C. **Desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel**. Ver. Química, 2008. Disponível em: http://www.spq.pt/boletim/docs/boletimSPQ_110_041_09.pdf. Acessado em set 2012.

PRESTES, F. **Potência em biodiesel, Rio Grande do Sul quer aumentar a produção de etanol**. Disponível em: <http://www.sul21.com.br/jornal/2012/12/potencia-em-biodiesel>. Acessado: abril/2013.

QUESSADA, T. P. **Obtenção de Biodiesel a partir de Óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e ácidos**. Disponível em: <http://www2.el.br/grupopesquisa/meioambiente/fotopetro/arquivos/tcc/talitapedr osoquessada.pdf>. Acessado em: setembro de 2009.

Química verde no Brasil: 2010-2030 - **Ed. rev. e atual.** - Brasília, DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.

RAMOS, L. P. Aspectos técnicos sobre o processo de produção de biodiesel. **In: SEMINÁRIO PARANAENSE DE BIODIESEL**, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos. Disponível em: <http://www.tecpar.br/cerbio/Seminario-palestras.htm>> Acesso em: 11 de Julho de 2010.

RAMOS, L. P. Acesso em 2009, disponível em **Biodiesel BR**.

REGALBUTO, J. Catalyst Preparation – Science and Engineering. 1 ed., New York: **CRC Press**, 2007.

REZENDE, M. J. C. **Uso de argila brasileira como catalisador na produção de Biodiesel**. Tese de doutorado em Ciências. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química. 2006.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. O.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise.** Cerâmica **52** (2006) 260-263.

RODRIGUES, A. W.; BRASILEIRO, M. I.; ARAÚJO, W. D.; ARAÚJO, E. M.; NEVES, G. A.; MELO, T. J. A. **Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas,** 2007.

RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R.; VALENZUELA DÍAZ, F. R. **Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise.** Cerâmica, v. 52, p. 260-263, 2006.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. **Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos.** Cerâmica, v. 50, 2004.

SÁ, N. P, CUTRIM, A. A., VALENZUELA-DIAZ, F. R., Nascimento, J. D. S. S., CARVALHO, M. W. N. C., Souza, A. G., Santos, I. M. G. Avaliação qualitativa de sistemas de R.; MOURA, E. M.; MOURA, C. V. R. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica. **Química Nova**, Vol. 30, No. 3, p. 600-603, 2007.

SAAD, E. B. **Etanólise do óleo de milho empregando catalisadores alcalinos e enzimáticos.** Curitiba, PR: UFPR, p. 115, 2005, Dissertação de Mestrado em Química Orgânica.

SALES, H. B., **SnO₂ suportado em argila para síntese de biodiesel.** Dissertação de Mestrado- Universidade Federal da Paraíba, 2009.

SALES, P. FERREIRA DE. **Estudo dos tratamentos químico e térmico na caulinita e a influência de mineração.** Dissertação – Universidade Federal de Lavras, 2011.

SANTOS, A.F.X.G. **Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel-Metanólise do Óleo de Soja sobre Hidrotalcites de Magnésio e**

Alumínio Modificadas. Dissertação(Mestrado em Engenharia do ambiente), Lisboa, 2007.

SANTOS, M. S. F. **Análise da ação da paligorsquita no tratamento de efluentes contaminados por chumbo.** Tese Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2013.

SANTOS, K. DOS, **Desenvolvimento e Avaliação de sistemas de extração de compostos carbonilados em amostras de óleo mineral contaminado com pcbs.**(Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná), 2014.

SÁTIRO, M. B., **Biodiesel obtido a partir do óleo de soja e de algodão utilizando argila atapulgita.** Dissertação de mestrado- Universidade Federal de Campina Grande, 2013.

SERRA, T. M. **Desenvolvimento de catalisadores a base de Estanho(IV), para produção de ésteres metílicos de Ácidos graxos, via transesterificação e 89 esterificação.** Dissertação de mestrado. Pós-graduação em Engenharia Química. UFAL. 2010.

SILVA, A. A.; MENEZE, R. R. ; RODRIGUES, M. G. F.; PEREIRA, K. R. de O.; OLIVEIRA, A. M. V. Efeito da natureza do ácido HCl e H₂SO₄ na argila esmectita chocolate, Boa Vista, PB, Brasil, **Anais do 46º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Paulo –SP, 2002.

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 em Engenharia Química) – Campina Grande. 2007.

SILVA, J. D. S. **Avaliação da eficiência de catalisador a base de argila na produção do biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química) - Campina Grande, 2009.

SILVA, A. A. **Novos catalisadores a base de argilas para a produção de biodiesel**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Campina Grande. 2008.

SILVA, A. S. **Avaliação de catalisadores de NiO e MoO₃, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão**. Tese (Doutorado em engenharia de processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2011a.

SILVA, A. A; **Contribuição ao estudo das betonitas ao município de Boa Vista da Paraíba**. Tese em Eng. Metalurgica e Materiais da Escola Politécnica-EPUSP. 2011b.

SILVA, A. V., KERSCHER. M., LAZARI, P. T., **Avaliação da eficiência da recuperação de argilas adsorventes utilizadas na purificação de óleos de soja brutos**. Trabalho de conclusão de curso, 2011c.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; ANDRADE NONO, M. C.; **Caracterização de materiais catalíticos. Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia**. Ministério da ciência e tecnologia-Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, 2008.

SILVA, J. C. T. da. **Eficiência do processo de obtenção do Biodiesel de Girassol utilizando o catalisador KNO₃/Al₂O₃**. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

SHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1 Edição, Rio de Janeiro: Synergia, 257-258, 2011.

SCHOONHEYDT, R. A.; *Stud. Surf. Sci. Cat.* **1991**, *58*, 201

SHRIRAME, H. Y.; PANWAR, N. L. ; BAMNIYA, B. R. **Biodiesel from castor oil - a green energy option**. *Low Carbon Economy*, 2011. Published Online March 2011 (<http://www.SciRP.org/journal/lce>) .

SOARES, A. B.; SILVA, P. R. N.; STUMBO, A. M.; FREITAS, J. C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. **Química Nova** vol.35 nº.2 São Paulo 2012.

SOBRINHO, E. V.; SOUSA-AGUIAR, E. F. **Introdução à catálise heterogênea**. 6º Encontro Norte-Nordeste de Catálise/escola de catalise. Aracajú/SE, 2 a 4 de agosto. 2006.

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia de Argilas, v. 1, Edgard Blucher, Ed da Universidade de São Paulo, 1975.

SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays; a review, International Workshop of Activated Clays. **Proceedings**, La Plata, Argentina, 1998.

SUNITA, G.; DEVASSY, B.M.; VINU, A.; SAWANT, D.P.; ALASUBRAMANIAN, TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, nº 3, p. 809 - 817, 2009.

V.V.; HALLIGUDI, S.B. **Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts**. Catalysis Communication, v. 9, p. 696-702, 2008.

VACCARI, A. Clays and Catalysis: a Promising Future. **Applied Clay Science**, v. 14, p. 161-198, 1999.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. Dissertação (Mestrado) UFLA, Lavras – MG, 2011.

VILAR, W. C. T. **Estudo Da Reação De Metal Pesado (Níquel) De Efluentes Sintéticos Utilizando Argila Chocolate**. Originalmente apresentada como dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

WEBER, R. L. M. **Transformação genética de soja com um gene que codifica uma osmotina de Solanum nigrum var. americanum, visando a resistência a moléstias fúngicas**. Dissertação (Mestrado em Genética e Biologia Molecular) Universidade federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. 67p. 2007.

WEST, A.; POSARAK, D.; ELLIS, N.: **Simulation, Case Studies and Optimization of a Biodiesel Process with a Solid Acid Catalyst.** *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, (2007) Article A37.

XIAO, F. S.; ZHENG, S.; SUN, J.; YU, R.; QIU, S. *et al.* **Dispersion of inorganic salts into zeolites and their pore modification.** *Journal of catalysis*, vol. 176, p. 474-487, 1998.

ZATTA, L. **Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos.** Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2013.

ZHAO, X.; HAN, Y.; SUN, X.; WANG, Y. **Structure and Catalytic Performance of H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ Prepared by Several Methods.** *Chinese Journal of Catalysis*, v. 28, p. 91 - 96, 2007.

ANEXOS

Anexo I - FICHAS CRISTALOGRÁFICAS DA MONTMORILONITA

Name and formula

Reference code:	00-012-0219
Mineral name:	Montmorillonite-18A
PDF index name:	Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate
Empirical formula:	$\text{Al}_2\text{H}_{14}\text{Mg}_2\text{Na}_{0.30}\text{O}_{17}\text{Si}_4$
Chemical formula:	$\text{Na}_{0.3} (\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P
a (Å):	5,1950
b (Å):	5,1950
c (Å):	17,9300
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	419,07
Z:	1,00
RIR:	-

Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Corrosion Educational pattern Forensic Pigment/Dye
Quality:	Indexed (I)

Comments

Color:	White, yellow, green
Sample source:	Specimen from Chambers, AZ, USA.
Sample preparation:	Glycol sodium saturated.
Optical data:	A=1.48-1.61, B=1.50-1.64, Q=1.50-1.64, Sign=-, 2V=15(15)°
Additional pattern:	To replace 12-204.

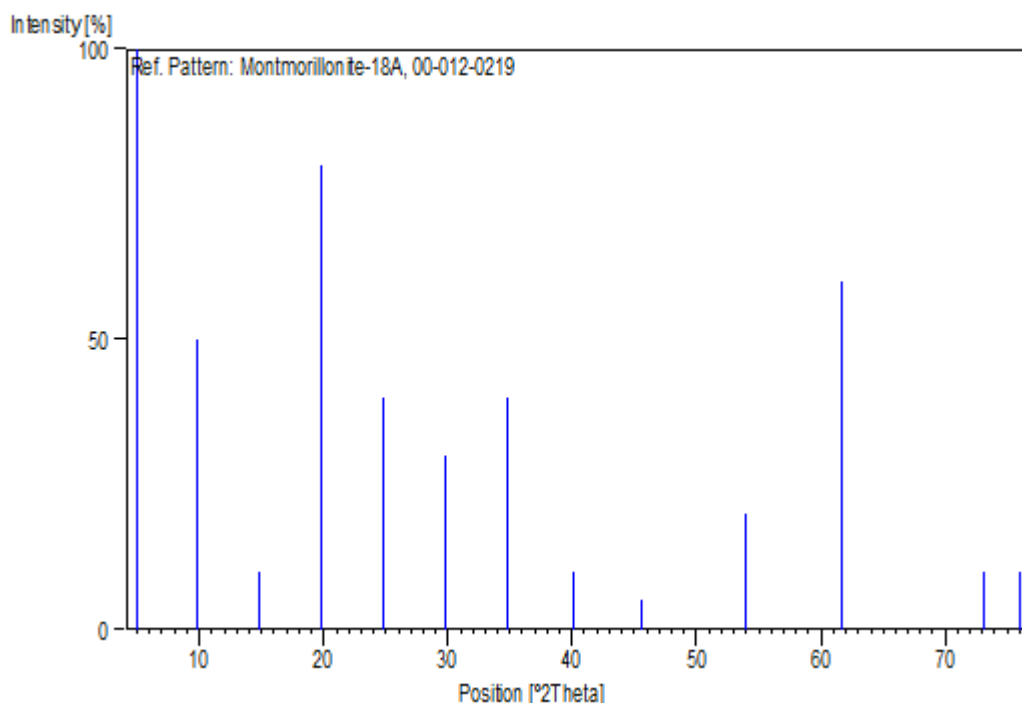
References

Primary reference: Earley et al., *Am. Mineral.*, **38**, 707, (1953)
 Optical data: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., *Rock Forming Minerals*, **3**, 226, (1962)
 Unit cell: Bayliss, P., *Powder Diffraction*, **4**, 19, (1989)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	17,60000	5,017	100,0
2	0	0	2	9,00000	9,820	50,0
3	0	0	3	5,99000	14,777	10,0
4	0	0	4	4,49000	19,757	80,0
5	0	0	5	3,58000	24,851	40,0
6	0	0	6	2,99000	29,858	30,0
7	1	1	1	2,57000	34,882	40,0
8	0	0	8	2,24200	40,190	10,0
9	0	0	9	1,98900	45,571	5,0
10	2	1	0	1,69900	53,922	20,0
11	3	0	0	1,50400	61,617	60,0
12	3	0	7	1,29400	73,066	10,0
13	3	1	0	1,25000	76,084	10,0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-029-1499
 Mineral name: Montmorillonite-21A

PDF index name: Sodium Magnesium Aluminum Silicate Hydroxide Hydrate

Empirical formula: $\text{Al}_2\text{H}_{18}\text{Na}_{0.30}\text{O}_{20}\text{Si}_4$

Chemical formula: $\text{Na}_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal

Space group: P

a (Å): 5,2100

b (Å): 5,2100

c (Å): 22,0000

Alpha (°): 90,0000

Beta (°): 90,0000

Gamma (°): 120,0000

Volume of cell (10^6 pm^3): 517,16

Z: 1,00

RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Common Phase
Educational pattern

Quality: Star (S)

Comments

General comments: Reflection at 3.15 (l=40) was deleted, because it was probably cristobalite.

Sample source: Specimen from WY, USA.

Sample preparation: Stored over water, four days, 100% relative humidity.

References

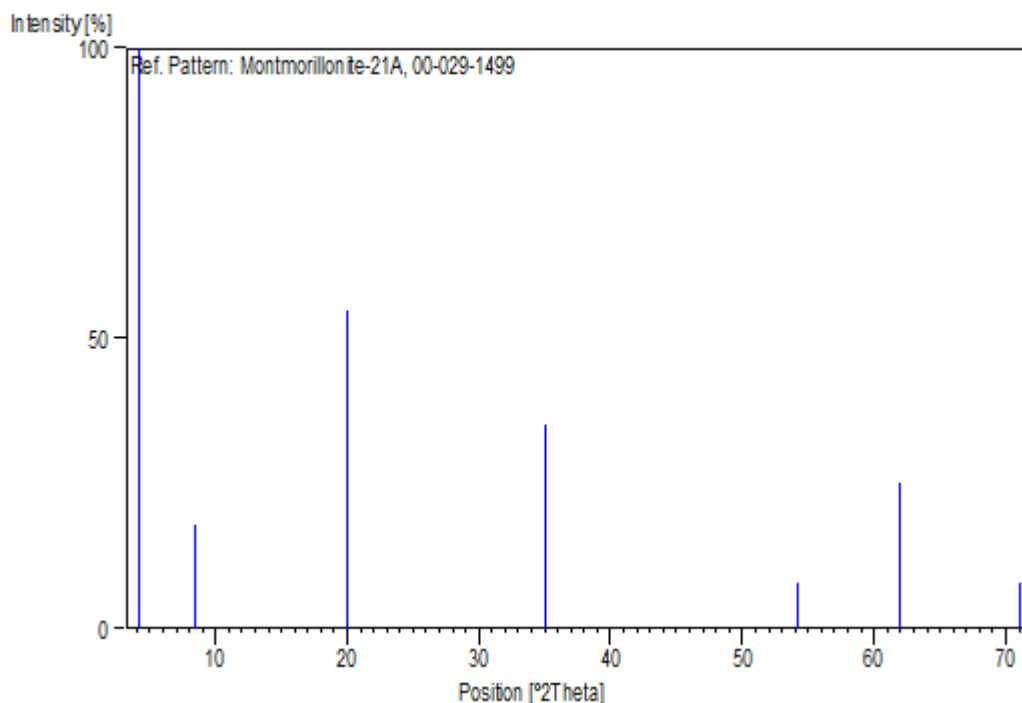
Primary reference: Brindley, G., Penn State Univ., University Park, PA, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1977)

Unit cell: Bayliss, P., *Powder Diffraction*, **4**, 19, (1989)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	21,50000	4,106	100,0
2	0	0	2	10,60000	8,335	18,0
3	1	0	1	4,45000	19,936	55,0
4	1	0	7	2,56000	35,023	35,0
5	0	0	13	1,69000	54,233	8,0
6	2	0	11	1,49500	62,028	25,0
7	3	0	8	1,32500	71,092	8,0

Stick Pattern



Anexo II - Ficha cristalográfica do Quartzo

Name and formula

Reference code:	01-085-0335
Mineral name:	Quartz low
ICSD name:	Silicon Oxide
Empirical formula:	O ₂ Si
Chemical formula:	SiO ₂

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P3221
Space group number:	154
a (Å):	4,9134
b (Å):	4,9134
c (Å):	5,4052
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Calculated density (g/cm³): 2,65
 Volume of cell (10⁶ pm³): 113,01
 Z: 3,00
 RIR: 0,14

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic
 Mineral
 Alloy, metal or intermetallic
 Modelled additional pattern
 Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 000174
 Test from ICSD: At least one TF implausible.

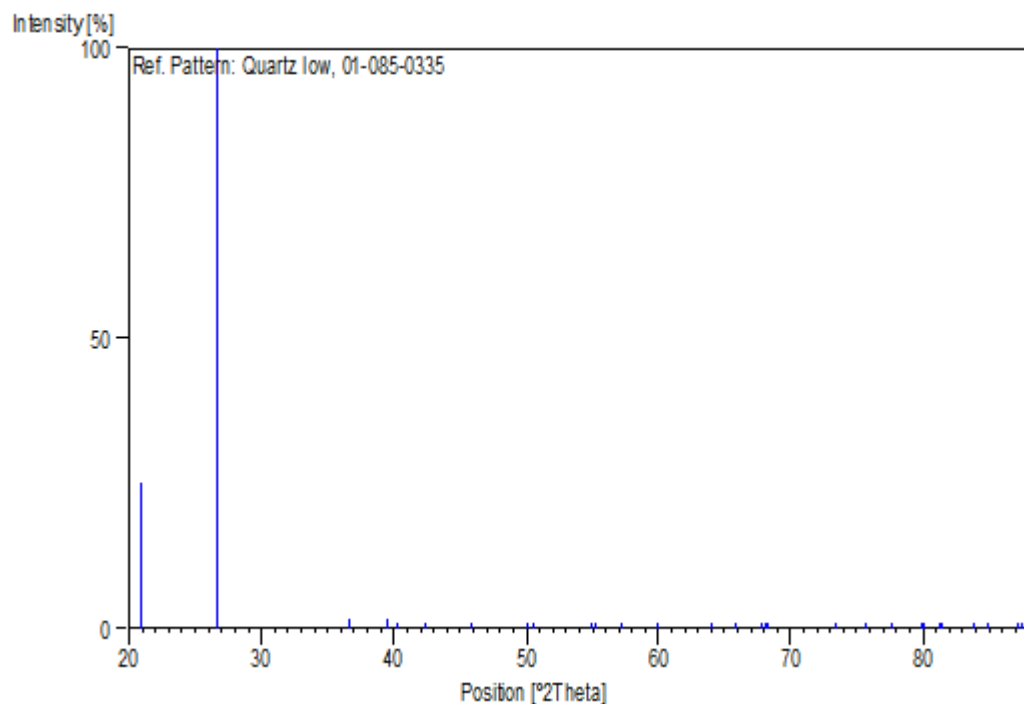
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)
 Structure: le-Page, Y., Donnay, G., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **32**, 2456, (1976)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4,25513	20,859	25,2
2	0	1	1	3,34342	26,640	100,0
3	1	1	0	2,45670	36,547	1,6
4	1	0	2	2,28134	39,468	1,8
5	1	1	-1	2,23653	40,292	0,9
6	2	0	0	2,12756	42,453	1,0
7	2	0	1	1,97972	45,796	0,1
8	1	1	-2	1,81788	50,141	0,1
9	0	0	3	1,80173	50,622	0,1
10	0	2	2	1,67171	54,876	0,1
11	1	0	3	1,65913	55,327	0,1
12	1	2	0	1,60829	57,234	0,1
13	1	2	-1	1,54150	59,961	0,1
14	1	1	-3	1,45288	64,036	0,1
15	3	0	0	1,41838	65,788	0,1
16	2	1	-2	1,38208	67,745	0,1
17	0	2	3	1,37494	68,145	0,1
18	0	3	1	1,37193	68,315	0,1
19	0	1	4	1,28792	73,467	0,1
20	0	3	2	1,25592	75,662	0,1
21	2	2	0	1,22835	77,673	0,1
22	2	1	-3	1,19982	79,884	0,1
23	2	2	1	1,19781	80,045	0,1
24	1	1	-4	1,18401	81,172	0,1
25	3	1	0	1,18016	81,492	0,1
26	1	3	1	1,15300	83,839	0,1
27	0	2	4	1,14067	84,956	0,1
28	2	2	-2	1,11826	87,076	0,1
29	0	3	3	1,11447	87,447	0,1

Stick Pattern



Anexo III - FICHA CRISTALOGRÁFICA DA MICA

Name and formula

Reference code: 00-002-0227

Mineral name: Mica

PDF index name: Potassium Magnesium Iron Aluminum Silicate Hydrate

Empirical formula: $\text{AlFeH}_2\text{KMgO}_2\text{Si}$

Chemical formula: $\text{K} \cdot \text{Mg} \cdot \text{Fe} \cdot \text{Al} \cdot \text{Si} \cdot \text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Unknown

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
Subfiles: Inorganic
Mineral
Quality: Doubtful (O)

Comments

Deleted by: Berry parcel of January 20, 1959.

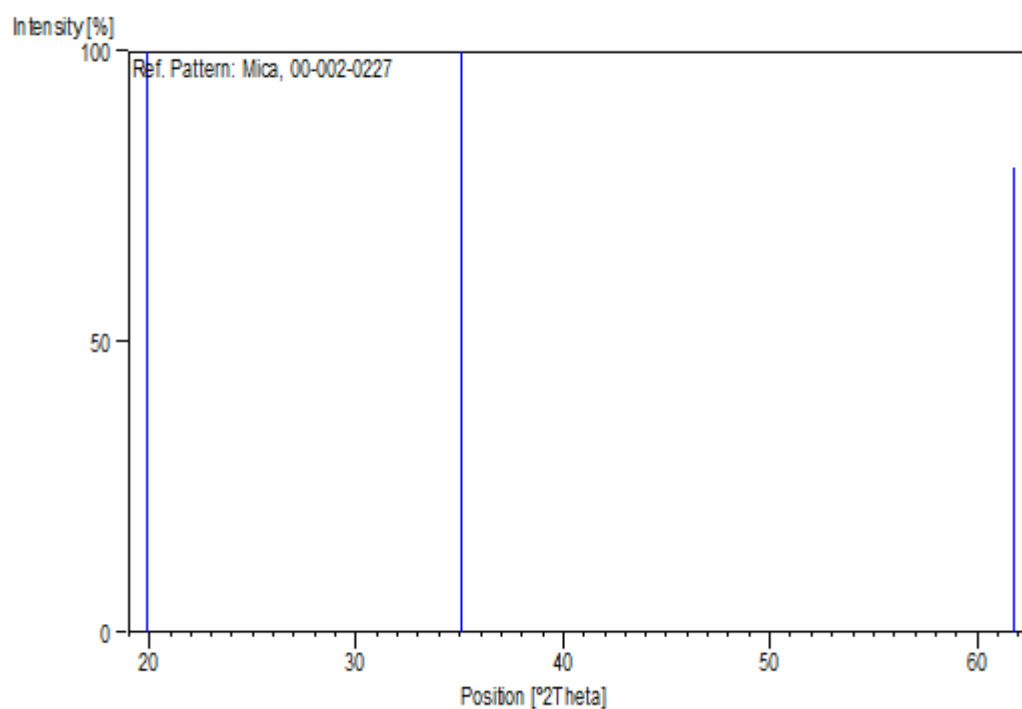
References

Primary reference: *Reference Unknown*

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1				4,45000	19,936	100,0
2				2,56000	35,023	100,0
3				1,50000	61,799	80,0

Stick Pattern

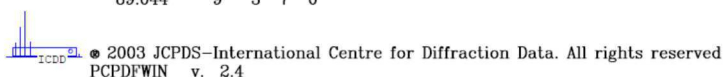


Anexo II- FICHA CATALOGRAFICA DO MoO₃

89-5108		Wavelength= 1.54060							C		
MoO3	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Molybdenum Oxide	12.768	355	0	2	0	52.033	30	1	6	1	
	23.333	817	1	1	0	52.787	125	2	1	1	
	25.699	367	0	4	0	52.787		0	8	0	
Molybdate, syn	25.885	233	1	2	0	53.224	15	2	4	0	
Rad.: CuK α λ : 1.54060 Filter: d-sp: Calculated	27.298	999*	0	2	1	54.110	49	2	2	1	
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/leor.: 4.48	29.685	34	1	3	0	55.134	100	1	1	2	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++	33.095	98	1	0	1	56.322	67	2	3	1	
Ref: Andersson, G., Magneli, A., Acta Chem. Scand., 4, 793 (1950)	33.739	261	1	1	1	56.322		0	4	2	
	34.362	38	1	4	0	56.419	60	1	2	2	
	35.467	82	0	4	1	57.109	2	2	5	0	
	35.607	51	1	2	1	57.667	105	1	7	1	
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)	38.545	87	1	3	1	58.079	18	1	8	0	
a: 3.962 b: 13.855 c: 3.701 A: 0.2860 C: 0.2671	38.973	224	0	6	0	58.520	10	1	3	2	
α : β : γ : Z: 4 mp:	39.660	139	1	5	0	58.822	103	0	8	1	
Ref: Ibid.	42.367	56	1	4	1	59.200	6	2	4	1	
	45.425	11	1	6	0	61.385	11	1	4	2	
	45.765	74	2	0	0	61.638	29	2	6	0	
	46.306	112	2	1	0	62.844	97	2	5	1	
	46.306		0	6	1	63.761	3	1	8	1	
Dx: 4.706 Dm:	47.711	3	2	2	0	64.476	64	0	6	2	
	49.198	149	0	0	2	64.957	67	1	9	0	
	50.062	118	2	3	0	64.957		1	5	2	
	51.045	13	0	2	2	66.754	37	2	7	0	
	51.576	28	1	7	0	67.145	11	2	6	1	

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

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
67.555	22	0	10	0	89.404	16	3	6	1
69.139	5	1	9	2					
69.449	27	2	0	2					
69.828	28	2	1	2					
70.305	8	1	9	1					
70.305	2	2	2	2					
71.734	1	3	1	3					
72.059	8	2	7	1					
72.428	2	2	8	0					
72.818	75	2	2	3					
72.818	75	3	3	0					
74.043	12	1	7	2					
75.061	2	3	3	2					
75.399	8	2	4	2					
75.598	20	3	0	1					
77.318	15	3	4	0					
77.318	1	1	10	1					
77.587	27	2	8	1					
77.981	3	3	3	1					
78.726	27	2	6	2					
78.726	27	0	2	3					
78.908	10	1	9	2					
78.942	9	3	3	1					
78.942	1	1	11	0					
80.503	1	3	5	0					
81.835	6	1	0	3					
82.041	12	1	1	3					
82.287	25	3	4	1					
82.818	20	2	0	2					
83.039	6	0	4	3					
83.039	1	1	2	3					
83.872	27	2	9	1					
83.872	4	0	12	0					
84.431	4	3	5	0					
84.852	17	1	11	1					
84.852	1	1	3	3					
85.448	6	2	10	0					
85.878	14	3	5	1					
85.878	1	1	9	2					
87.241	28	2	7	2					
87.278	2	1	4	3					
87.981	18	0	10	2					
87.981	1	1	12	0					
88.675	18	0	12	1					
89.044	9	3	7	0					



Name and formula

Reference code: 01-077-2238
Mineral name: Powellite
ICSD name: Calcium Molybdenum Oxide
Empirical formula: CaMoO_4
Chemical formula: CaMoO_4

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
Space group: I41/a
Space group number: 88
a (Å): 5,2220
b (Å): 5,2220
c (Å): 11,4250
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000
Calculated density (g/cm³): 4,26
Volume of cell (10⁶ pm³): 311,55
Z: 4,00
RIR: 7,28

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient pressure
Subfiles: Inorganic
Mineral
Corrosion
Modelled additional pattern
Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 060552

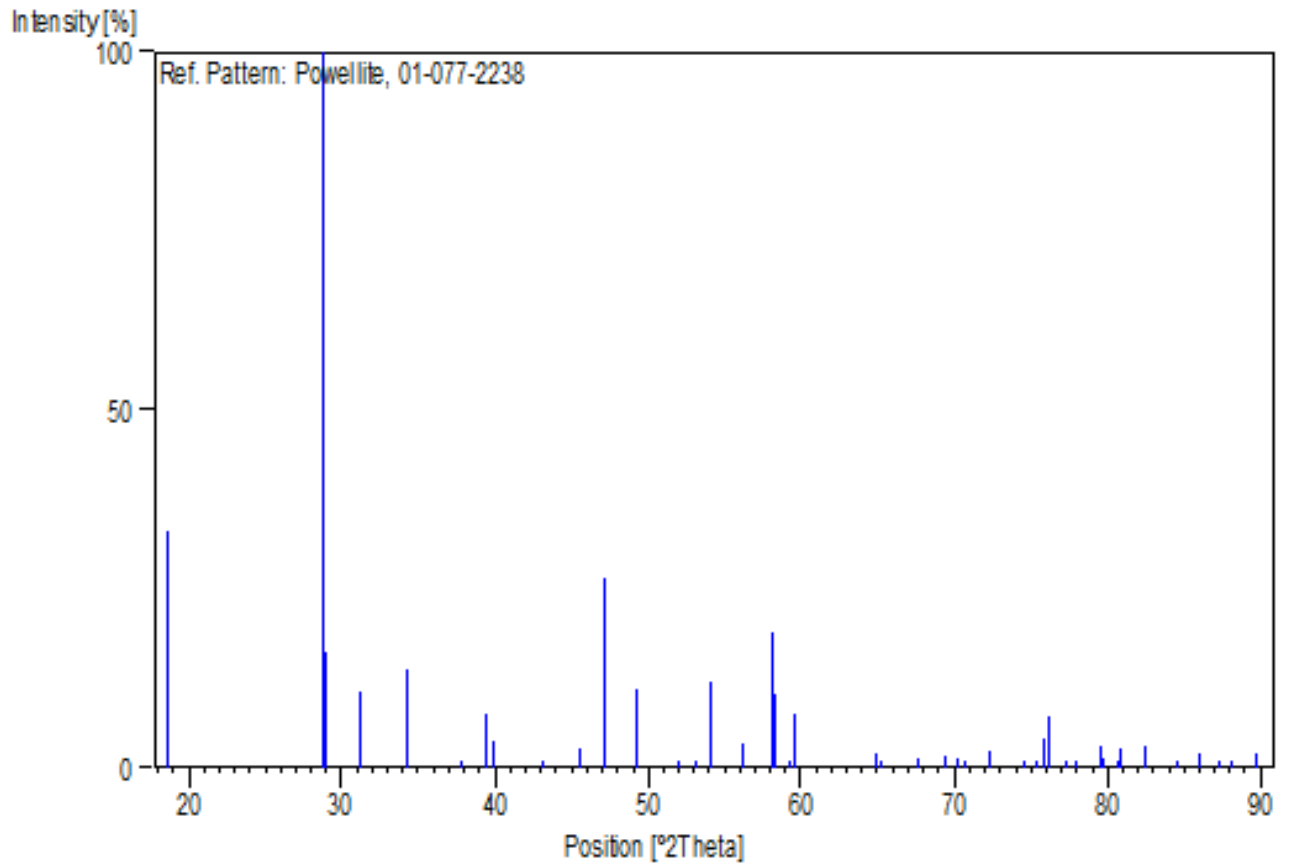
References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*
Structure: Hazen, R.M., Finger, L.W., Mariathasan, J.W.E., *J. Phys. Chem. Solids*, **46**, 253, (1985)

Peak list

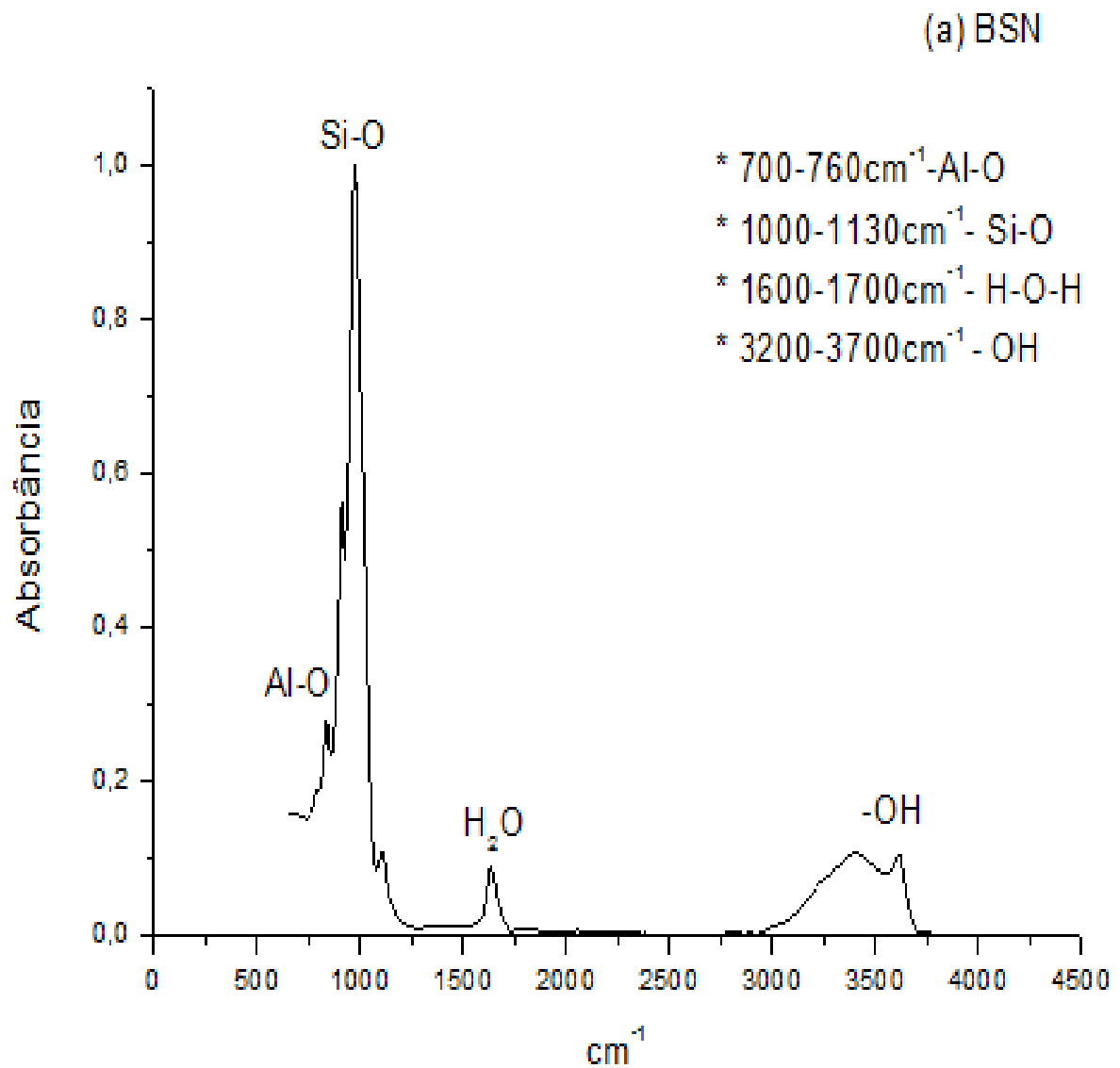
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	1	4,74941	18,668	33,1
2	1	1	2	3,10107	28,765	100,0
3	1	0	3	3,07699	28,996	16,2
4	0	0	4	2,85625	31,292	10,8
5	2	0	0	2,61100	34,318	13,6
6	2	0	2	2,37471	37,856	0,9
7	2	1	1	2,28804	39,347	7,5
8	1	1	4	2,25924	39,870	3,7
9	1	0	5	2,09336	43,181	0,6
10	1	2	3	1,99084	45,526	2,8
11	2	0	4	1,92714	47,120	26,4
12	2	2	0	1,84626	49,319	10,9
13	2	2	2	1,75678	52,013	0,1
14	3	0	1	1,72081	53,184	0,6
15	1	1	6	1,69239	54,150	11,9
16	1	2	5	1,63325	56,281	3,5
17	3	1	2	1,58639	58,099	18,8
18	3	0	3	1,58314	58,230	10,2
19	1	0	7	1,55782	59,270	0,4
20	2	2	4	1,55053	59,577	7,5
21	3	2	1	1,43682	64,839	2,0
22	0	0	8	1,42812	65,283	1,1
23	3	0	5	1,38466	67,602	1,2
24	2	3	3	1,35373	69,364	1,8
25	1	2	7	1,33780	70,311	1,4
26	1	1	8	1,33197	70,664	0,3
27	4	0	0	1,30550	72,320	2,3
28	4	0	2	1,27269	74,494	0,3
29	1	4	1	1,25881	75,458	0,9
30	2	0	8	1,25295	75,873	4,2
31	1	3	6	1,24756	76,260	7,3
32	1	0	9	1,23352	77,287	0,4
33	2	3	5	1,22329	78,055	0,1
34	3	3	2	1,20322	79,613	3,1
35	4	1	3	1,20180	79,726	1,4
36	3	0	7	1,19062	80,628	0,6
37	4	0	4	1,18735	80,896	2,8
38	4	2	0	1,16767	82,552	3,0
39	2	4	2	1,14402	84,649	0,1
40	3	3	4	1,12962	85,986	2,0
41	1	2	9	1,11532	87,364	0,3
42	4	1	5	1,10774	88,115	0,2
43	1	1	10	1,09145	89,782	1,9

Stick Pattern

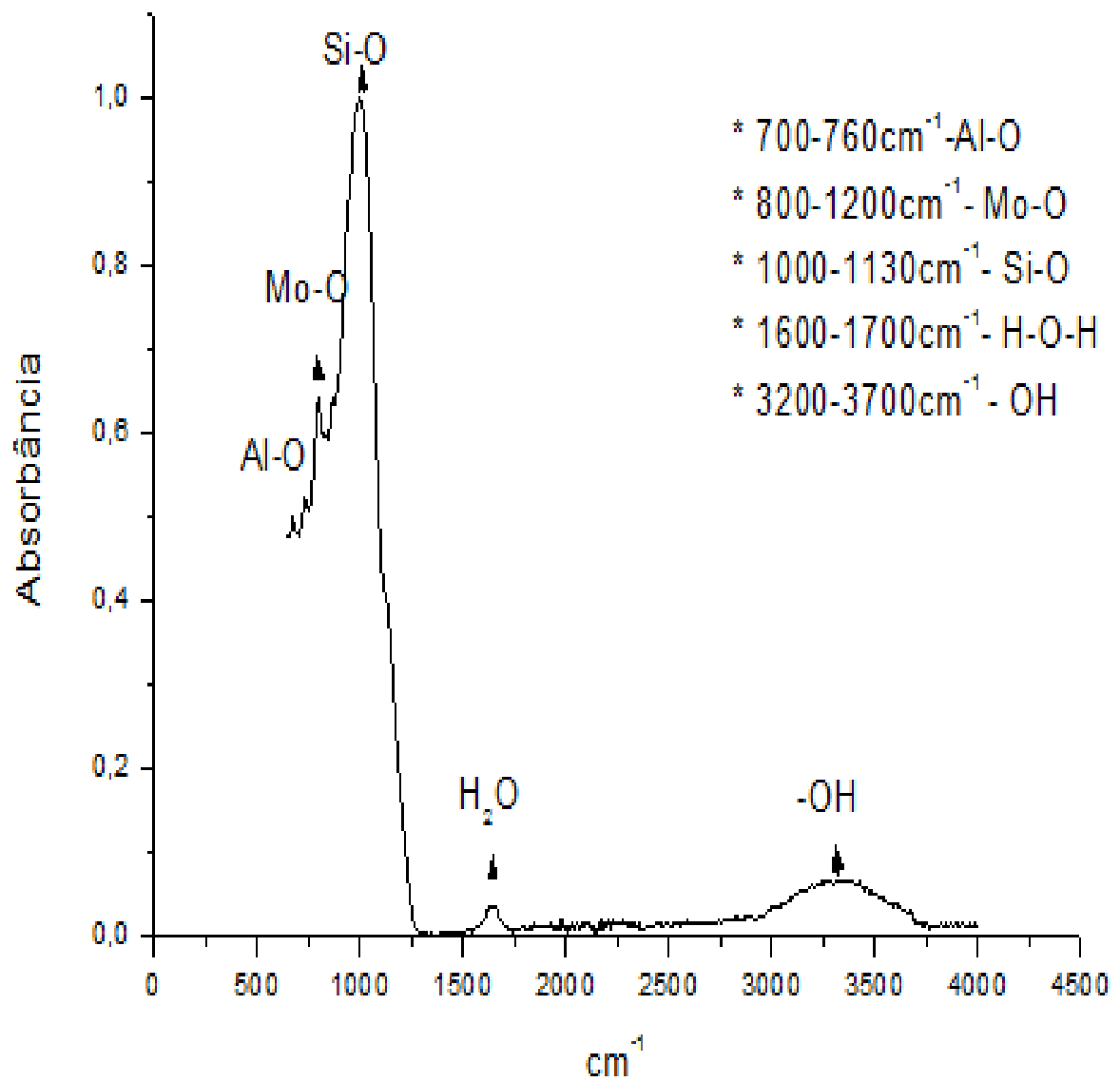


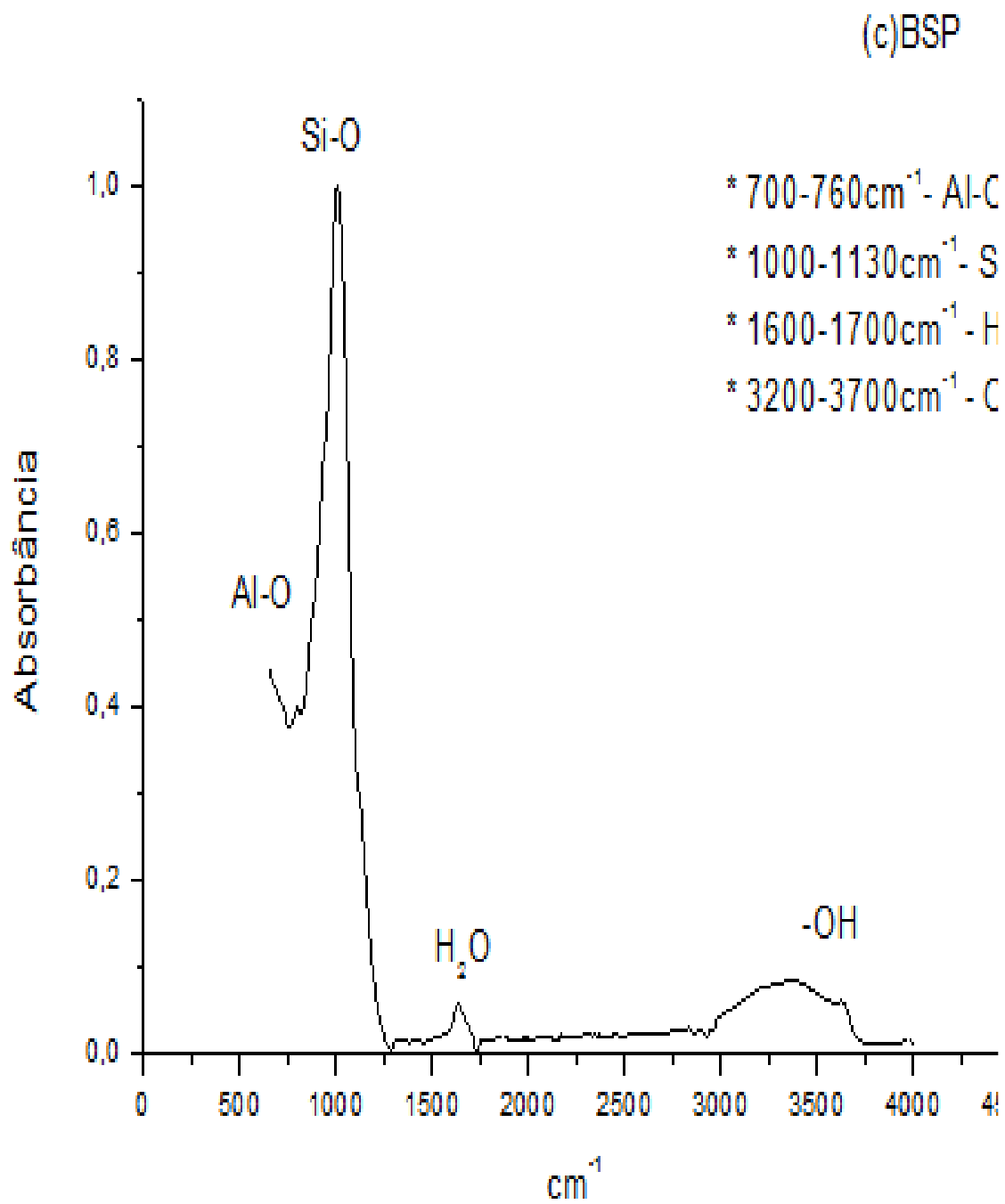
APÊNDICE A

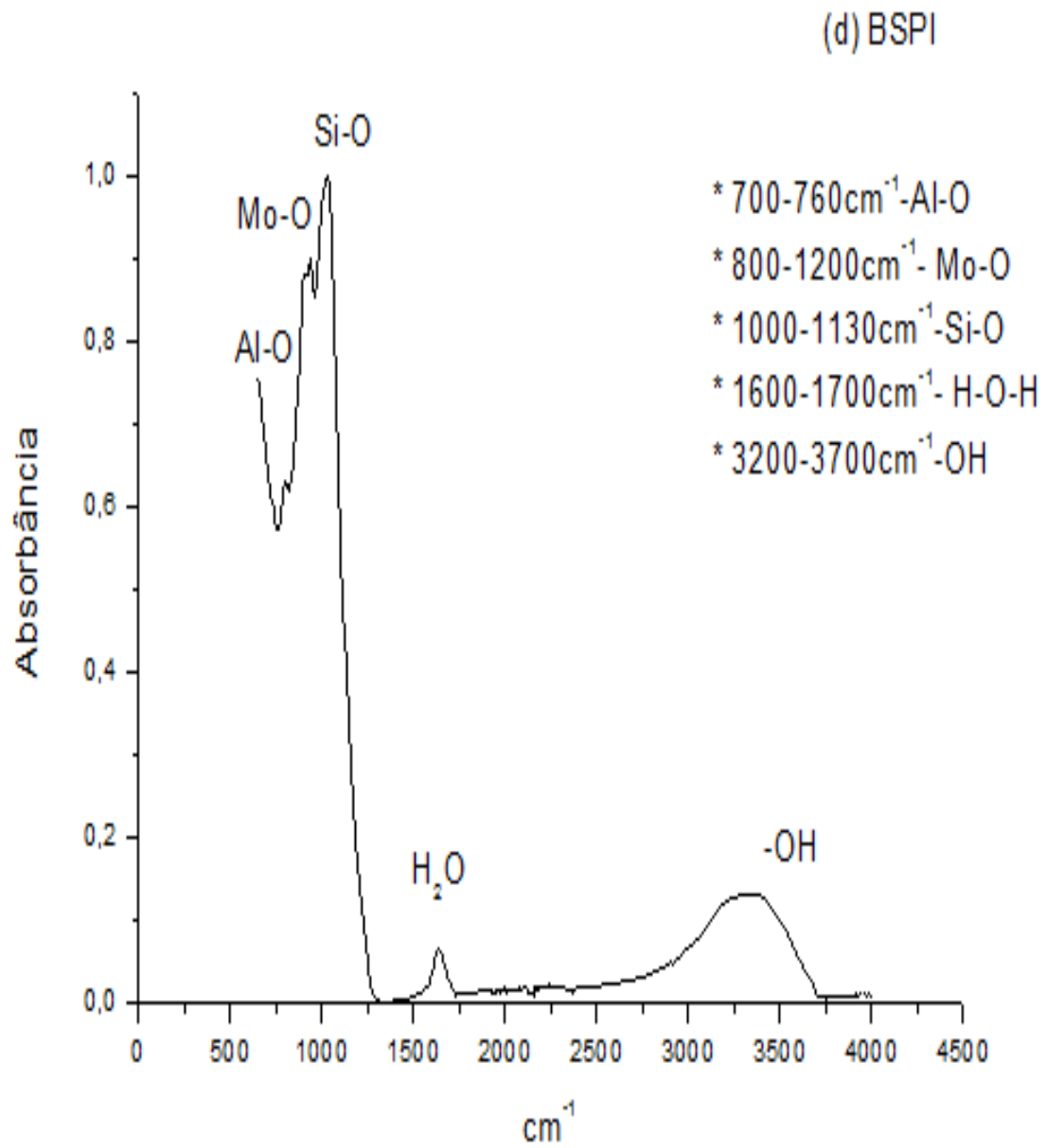
Gráficos do FTIR.

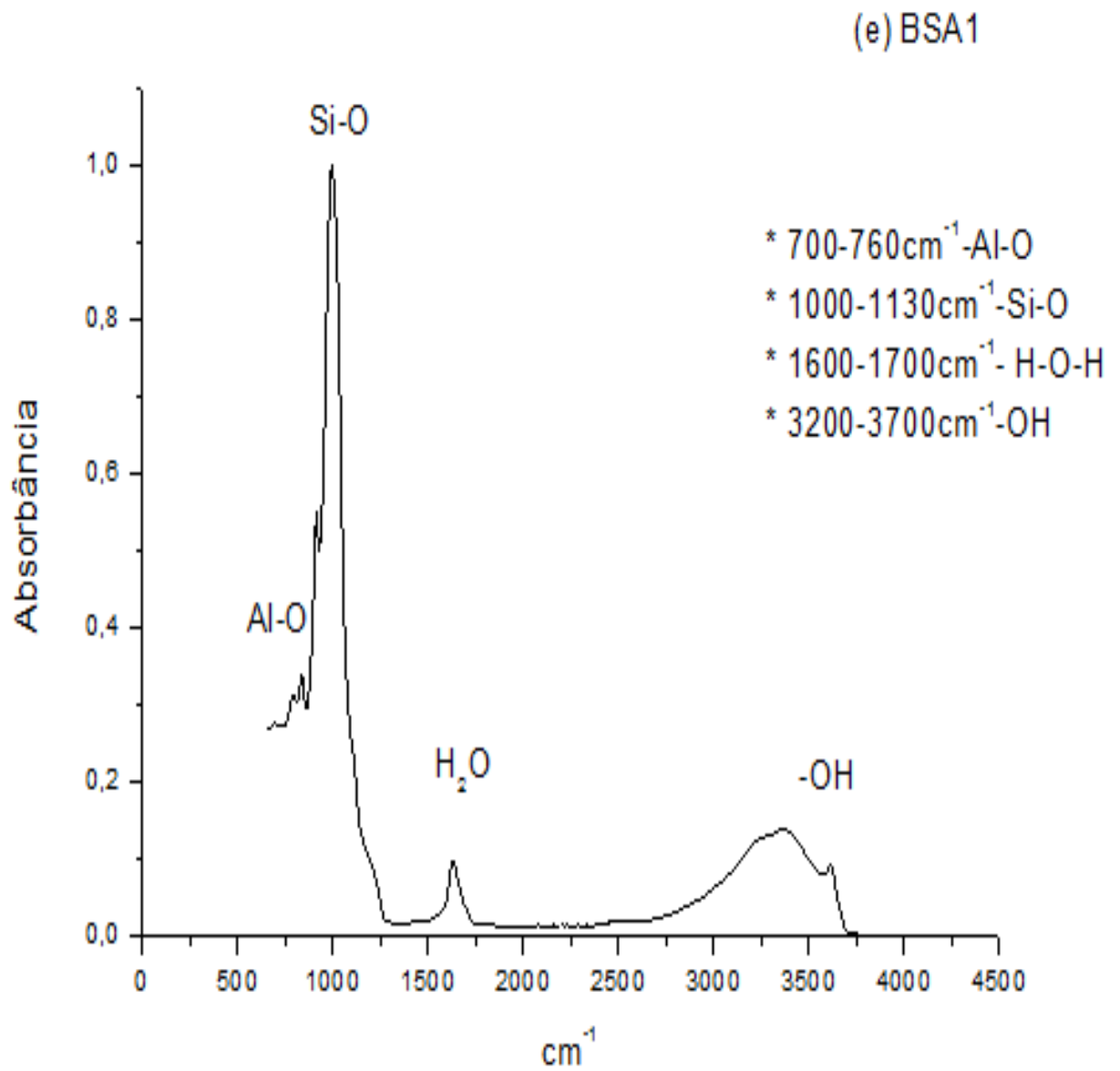


(b) BSNI









(f) BSA11

