



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

---



**BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE  
ALGODÃO UTILIZANDO ARGILA ATAPULGITA**

**MITSHUIA BANDIN SÁTIRO**

---

**Campina Grande-PB.**

**2013**

**MITSHUIA BANDIN SÁTIRO**

**BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E ALGODÃO  
UTILIZANDO ARGILA ATAPULGITA**

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

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Wilma N. C. Carvalho

Campina Grande – PB.

2013



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

S253b

Sátiro, Mitshuia Bandin.

Biodiesel obtido a partir do óleo de soja e de algodão utilizando argila atapulgita / Mitshuia Bandin Sátiro. – 2013.

98 f. : il. Color.

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

"Orientação: Profª. Maria Wilma Nunes Cordeira Carvalho".

Referências.

1. Atapulgita. 2. Catalisadores. 3. Biocombustível. I. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeira. III. Título.

CDU 544.478.1(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO  
DA ALUNA MITSUUIA BANDIN SÁTIRO

TÍTULO: Biodiesel Obtido a Partir do Óleo de Soja e de Algodão  
Utilizando Argila Atapulgita

COMISSÃO EXAMINADORA                      CONCEITO

Prof<sup>a</sup> Maria Wilma Nunes C. Carvalho (Doutor) Aprovada

MWNC  
(Orientadora)

Prof<sup>a</sup> Adriana Almeida Cutrim (Doutor) APROVADA

AA  
(Examinadora Externa)

Prof<sup>a</sup> Rucilana Patrícia B. Cabral (Doutor) Aprovada

Rucilana Patricia B. Cabral  
(Examinadora Externa)

Pesq. Kleberison Ricardo de O. Pereira (Doutor) Aprovada

KR  
(Examinador Externo)

Campina Grande, 17 de junho de 2013



## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho a minha família, amigos, ao meu marido e todos aqueles que acompanharam essa nova etapa.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por toda Graça recebida em minha vida. Agradeço também a minha Mãe Santíssima, por me ensinar a viver sob a providência do seu Filho.

Aos meus amados pais, que abdicaram de momentos, sonhos e desejos ao longo da vida para proporcionar o melhor para mim e meus irmãos.

Ao José que Deus escolheu para mim, meu amado esposo Thiago Santana Batista, pelo apoio, paciência e incentivo. O seu amor me fortalece para seguir em frente.

A minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Wilma N. C. Carvalho, por todos os ensinamentos, pelo exemplo de pessoa e profissional, o qual serviu de inspiração para buscar meus objetivos. A minha co-orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Adriana Almeida Cutrim pela oportunidade concedida, por todas as críticas construtivas, pelo apoio nos momentos de dúvidas e desânimo em que muitas vezes o projeto me proporcionou.

Aos colegas do Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB) pelos momentos de aprendizado, ajuda e descontração.

A Kleber e Adriano Sant'Ana pela colaboração em meu aprendizado na minha formação e desenvolvimento acadêmico.

Aos coordenadores dos laboratórios: Professor Gelmires de Araújo Neves e Prof. Heber Carlos Ferreira do Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM), Professor Marcus Vinícius Lia Fook do Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio), Professora Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabsMac), Professor Eudésio de Oliveira Vilar do Laboratório de Engenharia Química 1 (LEQ1) e ao Professor Gilmar Trindade de Araújo do Laboratório de Química e Biomassa (LQB), pelas realizações das caracterizações dos catalisadores e análises do Biodiesel. Como também, ao professor José Geraldo Pacheco Filho do Laboratório (LaTecLim) pela realização da síntese do Biodiesel no reator Parr.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade em desenvolver o projeto.

A querida Maricê por toda docilidade e prestabilidade com todos os alunos da pós-graduação.

Aos avaliadores da banca por sua apreciação, disponibilidade de tempo e importantes sugestões.

Ao CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.

Enfim, a todos que colaboraram direta e indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho, registro aqui os meus sinceros agradecimentos.

*“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*

## RESUMO

Estudos apontam que os materiais argilosos possuem um grande potencial de uso em catálise, quando são submetidos a determinados tratamentos químicos ou físicos. Estes materiais tornam-se catalisadores com elevada acidez, alta área superficial e elevada porosidade, porém na sua forma natural praticamente não apresentam propriedades catalíticas significativas. Algumas argilas como, por exemplo, Atapulgita, na sua forma natural exibem um elevado número de sítios para adsorção, devido à grande área superficial e um alto poder para troca iônica, proveniente de sua estrutura fibrosa e a presença de canais. Por apresentar estas características argila Atapulgita demonstra a potencialidade no processo catalítico. Podendo ser aplicada como catalisadores heterogêneos para obtenção do biodiesel. Dentre as suas vantagens destaca-se: à abundância no meio ambiente, versatilidade, baixo custo e reutilização. Por sua vez, o biodiesel é uma alternativa ao diesel de petróleo, possuindo características favoráveis ao consumo por ser derivado de fontes limpas e renováveis, a produção deste biocombustível advém da reação de transesterificação ou esterificação a partir da matéria-prima com monoálcool na presença de um catalisador obtendo características semelhantes ao diesel de petróleo. A presente pesquisa tem a finalidade de produzir o biodiesel utilizando a via reacional de transesterificação na rota etílica com óleos de soja e algodão, por meio do catalisador argiloso, Atapulgita, na sua forma natural e após tratamentos químicos e térmicos. Os materiais argilosos foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com o propósito de analisar a estrutura, composição química e morfologia na sua forma natural e após as modificações químicas. Os resultados destes provaram a eficiência para os processos de impregnação e acidificação. Posteriormente as caracterizações, a eficiência dos catalisadores foi avaliada na reação de transesterificação dos óleos de soja e algodão, utilizando três sistemas diferentes: sistema 1- reator batelada com pressão autógena, sistema 2- reator batelada com pressão controlada e agitação e sistema 3- reator Parr 4842, a partir da razão óleo: álcool de 1:12, à temperatura 200° C por um período de 4 horas. O catalisador Atapulgita ácido impregnado apresentou o melhor potencial catalítico para os três sistemas. O produto obtido através dos testes reacionais foi caracterizado por intermédio dos parâmetros de viscosidade cinemática e conversão em éster. Dentre os três sistemas, o reator Parr demonstrou o melhor rendimento de conversão em éster, cerca de 82 % e viscosidade cinemática de 7,75 mm<sup>2</sup>/s para óleo de soja.

**PALAVRAS-CHAVE:** Atapulgita.catalisadores.biocombustível.

## ABSTRACT

Studies indicate that the clay materials have great potential for use in catalysis, when subjected to certain chemical or physical treatments, these materials make catalysts with high acidity, high surface area and high porosity, but in its natural form do not exhibit catalytic properties practically significant. Some clays, for example attapulgite, in its natural form exhibit a high number of sites for adsorption, due to the large surface area and a high power for ion exchange from a fibrous structure and the presence of channels. By presenting these features the attapulgite clay demonstrates potential in the catalytic process which can be applied as heterogeneous catalysts for obtaining biodiesel. Among its advantages stand out: the abundance in the environment, versatility, low cost and reuse. In turn, biodiesel is an alternative to petroleum diesel, possessing characteristics favorable to consumption to be derived from clean and renewable sources, the production of this biofuel comes from esterification or transesterification reaction from the raw material in the presence of monoalcohol in the presence of a catalyst obtaining characteristics similar to petroleum diesel. The present research aims to produce biodiesel using the transesterification reaction through the route with ethyl soybean oil and cotton through the catalyst clay, attapulgite, in its natural form and after thermal and chemical treatments. The clay materials were characterized by the techniques of X-ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X-ray (EDX) spectroscopy in the region of Fourier Transform Infrared (FTIR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) with the purpose of analyzing the structure, chemical composition and morphology in its natural form and after chemical modifications. The results have proved the efficiency of these processes for impregnation and acidification. Later characterizations, the efficiency of the catalysts was evaluated in the transesterification of soybean oil and cotton, using three different systems: System 1-batch reactor with autogenous pressure system, 2 - batch reactor with controlled pressure and agitation system, 3 - Reactor Parr 4842, from oil ratio: 1:12 alcohol, at temperature 200 ° C for a period of 4 hours. The attapulgite acid impregnated catalyst showed the best catalytic potential for the three systems. The product obtained by reactional tests was characterized by means of parameters of kinematic viscosity and ester conversion. Of the three systems, the Parr reactor showed the best conversion yield in ester, about 82%, and kinematic viscosity of 7.75 mm<sup>2</sup> / s for soybean oil.

**KEYWORDS:** attapulgite.catalysts.biodiesel.

## LISTA DE SIGLAS

AA	Atapulgita Aluminada
AAI	Atapulgita Aluminada Impregnada
AC	Atapulgita Ácida
ACI	Atapulgita Ácida Impregnada
AN	Atapulgita Natural
ANI	Atapulgita Natrual Impregnada
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
Al	Alumino
ATM	Cloreto de hexadecil trimetil amônio
BKC	Cloreto de aquil dimetil benzil amônio
B2	2% de Biodiesel no Diesel
B5	5% de Biodiesel no Diesel
B100	Biodiesel Puro
Ca	Cálcio
Ce	Cério
CCT	Centro de Ciências e Tecnologia
CERTBio	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais
CETEM	Centro Tecnologia Mineral
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
COMDEPI	Companhia de Desenvolvimento do Estado do Piauí

CTAC	Cloreto de Cetil Trimetil Amônio
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios X
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EUA	Estados Unidos da América
Fe	Ferro
FE	Fase estacionária
FM	Fase móvel
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
LabCAB	Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis
LabSMaC	Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
LCCQS	Laboratório de Química e Compostos de Coord. Química superfície
LEQ1	Laboratório de Engenharia Química 1
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LQB	Laboratório de Química e Biomassa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdênio
PB	Prova em Branco
PIXE	Emissão de radiação X induzida por partículas



PHBV	Poliésteres Biodegradáveis
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PVA	Poli álcool vinílico
Rpm	Rotação por minutos
Si	Silício
SUDAM	Superintendência de Desenvolvimento da Amazônia
UAEM	Unidade Acadêmica de Engenharia Mecânica
UAEQ	Unidade Acadêmica de Engenharia Química
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
UFPE	Universidade Federal do Pernambuco
$\gamma$	Viscosidade Cinemática
K	Constante do tubo capilar
T	Tempo
$\lambda$	Comprimento de onda dos raios incidentes
d	Distância interlamelar
$\theta$	Ângulo de difração

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Detalhe da seção transversal de uma fibra da Atapulgita.	25
<b>Figura 2:</b> Reação de transesterificação	38
<b>Figura 3:</b> Reação de esterificação.	38
<b>Figura 4:</b> Fluxograma da metodologia de ativação ácida.	52
<b>Figura 5:</b> Fluxograma ilustrativo do processo de pilarização.	53
<b>Figura 6:</b> Fluxograma da metodologia de Impregnação do metal.	54
<b>Figura 7:</b> Difratorômetro Shimadzu.	55
<b>Figura 8:</b> Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva.	55
<b>Figura 9:</b> Microscópio eletrônico de varredura	56
<b>Figura 10:</b> Reator batelada com pressão autógena.	57
<b>Figura 11:</b> Esquema Sistema 1	58
<b>Figura 12:</b> Esquema do sistema 2.	58
<b>Figura 13:</b> Análise de viscosidade cinemática (a) Viscosímetro, (b) Tubo capilar.	60
<b>Figura 14:</b> Cromatógrafo gasoso	61
<b>Figura 15:</b> Curva de difração de Raios X para as amostras AN e ANI.	63
<b>Figura 16:</b> Curva de difração de Raios X das amostras AC e ACI	65
<b>Figura 17:</b> Curva de difração de Raios X das amostras AA e AAI.	66
<b>Figura 18:</b> Micrografia das amostras AN e ANI	69
<b>Figura 19:</b> Micrografias das amostras AC e ACI.	69
<b>Figura 20:</b> Micrografias para amostras AA e AAI.	70
<b>Figura 21:</b> Espectro na região do infravermelho das argilas AN e ANI.	71
<b>Figura 22:</b> Espectro na região do infravermelho das argilas AC e ACI.	72
<b>Figura 23:</b> Espectro na região do infravermelho das argilas AA e AAI.	73
<b>Figura 24:</b> Comparativo de parâmetros do sistema 1- Soja.	77
<b>Figura 25:</b> Comparativo de parâmetros do sistema 1- Algodão.	78
<b>Figura 26:</b> Comparativo de parâmetros do sistema 2- Soja.	81
<b>Figura 27:</b> Comparativo de parâmetros do sistema 2- Algodão.	81
<b>Figura 28:</b> Viscosidade Cinemática para os sistemas reacionais-Soja.	83
<b>Figura 29</b> Viscosidade Cinemática para os sistemas reacionais- Algodão.	83
<b>Figura 31:</b> Influência dos sistemas reacionais na conversão em éster-Algodão.	85

**Figura 30:** Influência dos sistemas reacionais na conversão em éster – Soja.

## TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Especificações do biodiesel B100	35
<b>Tabela 2</b>	Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na produção de biodiesel.	40
<b>Tabela 3</b>	Catalisadores utilizados para obtenção do Biodiesel	48
<b>Tabela 4:</b>	Reagentes utilizados	49
<b>Tabela 5</b>	Análise química das amostras	66
<b>Tabela 6:</b>	Caracterização do Biodiesel para óleo de soja	74
<b>Tabela 7</b>	Caracterização do Biodiesel para óleo de algodão	74
<b>Tabela 8</b>	Caracterização do Biodiesel para óleo de soja	78
<b>Tabela 9</b>	Caracterização do Biodiesel para óleo de algodão	78
<b>Tabela 10</b>	Caracterização do Biodiesel para óleo de soja	81

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>1.1. OBJETIVOS</b>	<b>21</b>
1.1.1. Objetivo Geral	21
1.1.2. Objetivos Específicos	22
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>24</b>
<b>2.1. ARGILA ATAPULGITA</b>	<b>24</b>
2.1.1. Histórico	24
2.1.2. Classificação e Estrutura	24
2.1.3. Propriedades importantes da argila Atapulgita na utilização industrial	26
2.1.4. Aplicabilidade da argila Atapulgita	27
2.1.5. Reservas e Produção Mineral	29
<b>2.2. TRATAMENTOS QUÍMICOS NA ARGILA</b>	<b>30</b>
2.2.1. Ativação Ácida	30
2.2.2. Método de incorporação de alumínio	31
2.2.3. Impregnação com Molibdênio	33
<b>2.3. BIODIESEL</b>	<b>34</b>
2.3.1. Biodiesel no Brasil	35
2.3.2. Síntese do Biodiesel	36
2.3.3. Principais processos utilizados para obtenção do Biodiesel	37
2.3.3.1. Transesterificação	37
2.3.3.2. Esterificação	38
2.3.4. Óleos vegetais: Óleo de algodão e Óleo de soja	38
2.3.4.1. Óleo de Soja	39
2.3.4.2. Óleo de Algodão	40
2.3.5. Tipos de álcoois: Metílicos e Etílicos	40

2.3.6. Tipos de catalisadores para obtenção de Biodiesel	41
2.3.7. Potencial catalítico da argila para obtenção do Biodiesel	42
<b>2.4. CARACTERIZAÇÕES</b>	<b>44</b>
2.4.1. Caracterização dos materiais argilosos	44
2.4.1.1. Difração de Raios X	44
2.4.1.2. Energia Dispersiva de Raios X	45
2.4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	45
2.4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier	45
2.4.2. Caracterização do Biodiesel	46
2.4.2.1. Viscosidade Cinemática	46
2.4.2.2. Cromatografia gasosa	46
<b>3. MATÉRIAS E MÉTODOS</b>	<b>49</b>
<b>3.1. MATERIAIS</b>	<b>49</b>
3.1.1. Argila	49
3.1.2. Reagentes Utilizados	49
<b>3.2. MÉTODOS</b>	<b>51</b>
3.2.1. Suporte Catalítico	51
3.2.1.1. Atapulgita natural	51
3.2.1.2. Ativação Ácida	51
3.2.1.3. Método de incorporação de alumínio	52
3.2.2. Catalisadores	53
3.2.3. Caracterização dos materiais argilosos	54
3.2.3.1. Difração de Raios X	54
3.2.3.2. Energia Dispersiva de Raios X	55
3.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
3.2.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier	56
3.2.4. Síntese do Biodiesel	56

3.2.4.1. Sistema 1 - Reator batelada com pressão autógeno	57
3.2.4.2. Sistema 2 - Reator batelada de alta pressão	58
3.2.4.3. Sistema 3 - Reator Parr (4842)	59
3.2.5. Caracterização do óleo e do Biodiesel	59
3.2.5.1. Viscosidade Cinemática	59
3.2.5.2. Cromatografia	61
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>63</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ARGILOSOS</b>	<b>63</b>
4.1.1. Difração de Raios X	63
4.1.2. Energia Dispersiva de Raios X	67
4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	68
4.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier	71
<b>4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BIODIESEL</b>	<b>74</b>
4.2.1. Viscosidade cinemática e conversão em ésteres	74
4.2.2. Sistema 1- Reator batelada com pressão autógena	74
4.2.3. Sistema 2 - Reator batelada de alta pressão	78
4.2.4. Sistema 3 - Reator Parr	82
<b>5. CONCLUSÕES</b>	<b>88</b>
<b>5.1. PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>88</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>91</b>

# Capítulo I

Introdução



## 1. INTRODUÇÃO

Em 2005, através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), a produção do biodiesel adquiriu papel crescente no Brasil, estimulando o âmbito acadêmico na busca de métodos para obtenção do biodiesel. Estudos de Lopes et al. (2012) relatam que os combustíveis provenientes de fontes renováveis, constituem uma das alternativas mais promissoras, principalmente nos países com grandes extensões territoriais e com clima propício para a atividade agrícola, como é o caso do Brasil. Segundo Costa et al., (2013) essa gama de fatores propiciam ao país a produção de combustíveis renováveis, tornando um produto importante para o consumo interno e também de exportação, bem como, gerando renda e emprego aos habitantes de todas as regiões do Brasil.

Diante de sua importância tanto econômica, como os seus impactos no meio ambiente, os combustíveis renováveis são amplamente pesquisados para preencher as expectativas do mercado. Dentre os combustíveis renováveis, o biodiesel apresentou características e potencialidade para substituir parcialmente ou integralmente o diesel derivado do petróleo.

Uma análise mais aprimorada de Quintella et al. (2009) sobre os métodos para obtenção do biodiesel, relata que o processo químico consiste na reação dos triglicerídeos, principais componentes dos óleos e gorduras, com álcoois de cadeia curta, tais como metanol e etanol, da qual é estimulada por um catalisador, bem como se extrai o glicerol, produto com aplicações diversas na indústria.

A obtenção do biocombustível pode ser classificada em rota homogênea, heterogênea e não catalítica, de acordo como o tipo de catalisador a ser utilizado. Atualmente, o método mais utilizado comercialmente, na obtenção de biodiesel, faz uso de catalisadores homogêneos alcalinos. A aplicação destes catalisadores é limitada devido à formação de emulsão, ocasionada pela neutralização dos ácidos graxos livres presente na fonte lipídica (CARRERA et al, 2009). No entanto, o emprego de catalisadores heterogêneos não apresenta tais limitações, pelo fato de não formar emulsões durante a lavagem do biodiesel, facilitando a separação da fase biodiesel, glicerina e catalisador, bem como a possibilidade da reutilização (OLIVEIRA et al, 2008).

Os catalisadores heterogêneos básicos e ácidos podem ser preparados por meio de reações de síntese ou pela dispersão de íons metálicos sobre um suporte catalítico, contudo apresentam custos com insumos (SILVA, 2011b). Diante disso, a aplicação de argilas na obtenção de biodiesel, apresenta-se como uma alternativa viável comparando aos demais catalisadores, por ser de baixo custo, pela disponibilidade e abundância, e por sua capacidade catalítica e desempenho como suporte.

Para utilização desse tipo de material no setor industrial é necessário realizar algumas modificações químicas possibilitando em geral, mudanças em sua estrutura cristalina, as quais corroboram para um aumento da área superficial e da porosidade, viabilizando diversas reações químicas no seu interior e/ou na sua superfície.

Algumas argilas, como por exemplo a Atapulgita, na sua forma natural possui grande área superficial, estimada em torno de 125 a 210 m<sup>2</sup>/g (GALAN, 1996), e um alto poder para troca iônica proveniente de sua estrutura fibrosa e a presença de canais, onde essas características conferem um elevado número de sítios para adsorção. Essas características as tornam um material promissor do ponto de vista catalítico.

Diante do exposto, percebe-se a importância de realizar estudos sobre eficiência da argila Atapulgita como catalisador na obtenção do biodiesel, já que na literatura, ainda é um tema pouco explorado. Portanto, este trabalho propõe estudar e avaliar o potencial catalítico da argila Atapulgita na sua forma natural, tratada quimicamente e termicamente visando a sua aplicação na obtenção do biodiesel.

## **1.1. OBJETIVOS**

### **1.1.1. Objetivo Geral**

Avaliar o uso da argila Atapulgita como catalisador para obtenção do biodiesel por meio da reação de transesterificação utilizando óleo de algodão e soja e a rota etílica.

### **1.1.2. Objetivos Específicos**

- a) Analisar as propriedades físico-químicas como área superficial, composição química e ordenação do material por meio de caracterizações da argila Atapulgita na sua forma natural e após tratamentos químicos e térmicos;
- b) Realizar tratamentos químicos e térmicos na argila Atapulgita utilizando-a como catalisador;
- c) Avaliar o catalisador na conversão em ésteres nos diversos sistemas reacionais;
- d) Avaliar a conversão e as propriedades físico-químicas dos biodieseis produzidos através da reação de transesterificação etílica com base nas especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP.

## **Capítulo II**

**Revisão**

**Bibliográfica**

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. ARGILA ATAPULGITA**

#### **2.1.1. Histórico**

Paligorsquita e Atapulgita são sinônimos do aluminossilicato de magnésio hidratado. O Comitê Internacional de Nomenclatura prioriza o nome Paligorsquita para esse mineral, contudo o termo Atapulgita é utilizado pela indústria (MURRAY, 2000).

A Paligorsquita foi descoberta na União Soviética em 1861, nos Montes Urais, na Série Palyorsk. O nome “*Attapulgite*” foi utilizado pela primeira vez por J. De Lapparent para denominar o argilomineral encontrado nas terras *fuller* de Attapulgu, Geórgia (BRADLEY, 1940; LUZ et al,1988; MURRAY, 2000).

Dados da literatura relatam que em 1982, no município de Nova Guadalupe (Fazenda Atoleiro-PI), nordeste brasileiro, descobriram ocasionalmente uma ocorrência de argila Atapulgita, com possibilidade de valor comercial. Essa descoberta foi realizada devido as escavações para captações de poços d’água. O material resultante após o processo, depois de seco ao sol, apresentava baixa densidade aparente e hidratação ao contato com a língua. As amostras foram enviadas a Companhia de Desenvolvimento do Estado do Piauí (COMDEPI) e posteriormente, a Superintendência de Desenvolvimento da Amazônia (SUDAM), o qual identificou a amostra como sendo uma argila Atapulgita. Diante desta constatação, foram requeridas áreas para pesquisa geológica, culminando com a descoberta de uma série de depósitos, onde alguns destes foram caracterizados no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) (LUZ et al,1988).

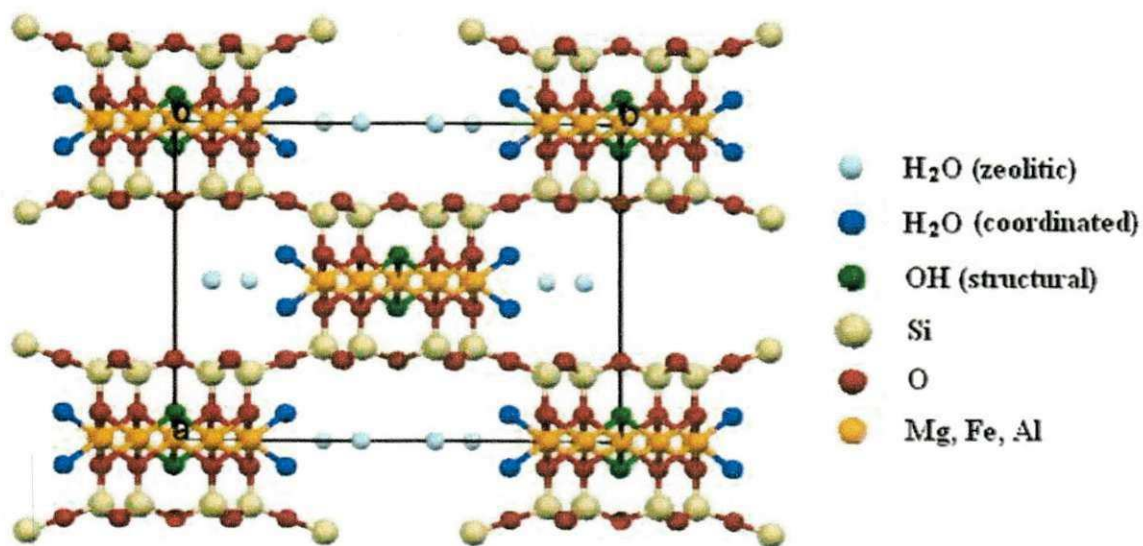
#### **2.1.2. Classificação e Estrutura**

A Atapulgita é classificada como argilomineral pertencente ao grupo das hornitas. É constituído quimicamente de um silicato de magnésio hidratado que pode acomodar substituições isomórficas em seus sítios octaédricos. A estrutura deste argilomineral é constituída por folhas de tetraedros de sílica que se desenvolvem paralelamente e cujos oxigênios apicais apontam de quatro em quatro tetraedros, alternadamente para cima e para baixo (Figura 1). Entre os oxigênios apicais de duas



folhas tetraédricas situa-se a folha octaédrica, composta por átomos de magnésio (podendo estar substituído por alumínio ou ferro), formando uma estrutura em fitas assemelhada à estrutura em cadeia dos piroxênios e anfibólios (HADEN, SCHWINT, 1967; SOUZA SANTOS, SOUZA SANTOS, 1984).

**Figura 1:** Detalhe da seção transversal de uma fibra da *Atapulgita*.



**Fonte:** Chen *et al.*, 2011.

Na estrutura da paligorsquita pode haver algumas substituições isomórficas, como por exemplo, nas camadas octaédricas que geralmente está ocupada por Mg<sup>+2</sup>, podem ser trocados pelos cátions Al<sup>+3</sup> ou Fe<sup>+3</sup> e nas camadas tetraédricas que podem trocar os cátions de Si<sup>+4</sup> por cátions de Al<sup>+3</sup> (CAI, XUE e POLYA, 2007). A água expressa como 4H<sub>2</sub>O admite-se ser a água zeolítica é encontrada nos canais. As outras quatro moléculas (OH)<sub>2</sub> são chamadas de água de coordenação, e estão situadas mais próximas das paredes dos canais na qual estão mais fortemente ligadas ao Mg e/ou Al octaédricas e por fim a água estrutural (OH)<sub>2</sub> que está localizada nas posições centrais da folha octaédrica (OLIVEIRA et al, 2011). No entanto, os canais zeolíticos permitem a troca de cátions e de metais M<sup>+</sup> e M<sup>2+</sup>, assim como complexos de cátions pequenos tais como NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (KREKELER, GUGGENHEIM, 2008).

A estrutura cristalina peculiar gera uma morfologia fibrosa com espaços ociosos sob forma de canais, justificando assim a grande área superficial apresentada por esse tipo de argila. Como consequência da elevada área superficial e da presença de cátions

trocáveis (cátions de compensação), as fibras apresentam muitos sítios para adsorção (MURRAY, 2000; LUZ e ALMEIDA, 2008). Por sua vez, as fibras possuem características ripiformes, evidenciadas pela disposição de fibras alongadas, com comprimentos de até 5  $\mu\text{m}$  e largura de 50 a 100  $\text{Å}$ , apresentando grande tendência para formar feixes (SOUZA SANTOS, 1975).

A célula unitária cristalina foi descrita por Bradley (1940),  $(\text{OH}_2)_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{Mg} \cdot 5\text{Si} \cdot 8\text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , sendo os compostos:  $\text{OH}_2$  representam água estrutural e  $\text{H}_2\text{O}$  representa água preenchendo os microcanais fibrosos do argilomineral. Tais características são as razões das propriedades adsorptivas dessas argilas.

### **2.1.3. Propriedades importantes da argila Atapulgita na utilização industrial**

O estudo das propriedades das argilas oferece um atrativo no âmbito acadêmico como também para aplicação nas indústrias de cerâmica, petróleo, metalurgia, engenharia e farmacêutica.

As principais propriedades físico-químicas da Atapulgita são: alta superfície específica estimada em torno de 125 a 210  $\text{m}^2/\text{g}$ ; alta capacidade de adsorção; poder descorante, inércia química; propriedades tixotrópicas em presença de eletrólitos; não intumescer em água, baixa carga superficial, decorrente de pequena substituição isomórfica; capacidade de troca catiônica entre 20-40 meq/100g (BAL TAR et al, 2004; MURRAY, 2000).

Essas propriedades físico-químicas da argila Atapulgita, possibilitam aplicações em diferentes áreas: fluido de perfuração, descoramento de óleos vegetais, animais e minerais, absorvente de óleos e graxas, absorventes de dejetos de animais domésticos, purificação de águas domésticas e industriais, carreador de fertilizantes, carreador de pesticidas, aplicações têxteis, revestimento de piso cerâmico, indústria farmacêutica, aditivo de alimentação animal, indústria de cimento, revestimento asfáltico, refino e processamento químico de derivados de petróleo e como carga em polímeros (COELHO, SANTOS, 2004; LUZ, ALMEIDA, 2008).

#### 2.1.4. Aplicabilidade da argila Atapulgita

Como já foi citado no tópico anterior, é conferida a argila Atapulgita características relevantes para sua aplicabilidade no setor industrial. Alguns autores fizeram um estudo mais detalhado para algumas atribuições referidas a este argilomineral:

- Descorante de óleos vegetais:

O trabalho de Silva *et al.*,(2011) relata a eficiência adsorptiva da argila Atapulgita na sua forma natural e com ativação ácida com a finalidade de purificação do óleo de soja bruto. Para o tratamento de purificação por adsorção de impurezas do óleo de soja, foi necessário a utilização de 5% de argila, sob agitação (800 rpm) a temperatura de 90° C por 30 minutos. Esse procedimento foi repetido para argila natural e ativada.

O processo de purificação totalizou três ensaios de reutilização da argila Atapulgita. Os resultados mostraram que na primeira purificação houve uma maior clarificação no óleo de soja em relação aos demais ensaios. Os autores constaram que a cada repetição de ensaio para purificação do óleo de soja bruto, a argila Atapulgita ativada evidenciava gradualmente uma coloração escura em relação a coloração da argila em sua forma natural. A partir do terceiro ensaio de reutilização, foi verificada ausência de diferenças visuais significativas no óleo de soja e argila. As purificações dos óleos apresentaram resultados similares para as duas argilas, no entanto, as Atapulgitas ativadas apresentaram melhor desempenho devido às características que o processo de ativação confere a argila, como aumento da área superficial, diminuição na granulometria, atribuindo assim um maior poder adsorptivo.

- Cosmetologia

Silva (2011c) avaliou as propriedades físico-químicas da argila Atapulgita natural e organofílica para fins farmacológicos. O tratamento por modificação química ocorreu através da organofilização, utilizou cloreto de cetil trimetil amônio (CTAC) e Cloreto de alquil dimetil benzil amônio (BKC). Através de uma das caracterizações realizadas, a técnicas de emissão de radiação X induzida por partículas (PIXE),



verificou-se a presença de elementos como Si, Al, Fe e Ca na argila Atapulgita em maior proporção. Para fins cosméticos a presença do silício tem potencial para auxiliar em processos de reconstituição dos tecidos cutâneos, de proporcionar ação hidratante e de reduzir as inflamações cutâneas. Constatou-se que argila organofílica CTAC, apresentou melhor capacidade de adsorção de óleo com 90% do seu volume, sendo este valor significativo para o setor farmacêutico e/ou cosmético.

- Nanotecnologia

O estudo de Silva (2010) focalizou nos poliésteres biodegradáveis-PHBV como substitutos polímeros derivados do petróleo, por sua vez, esse estudo contribui para preservação do meio ambiente. Sabendo que estes poliésteres possuem desvantagem para aplicação industrial, foi encontrada uma alternativa para a melhoria do poliéster através da adição de uma pequena quantidade de argila. Dado que, a argila foi utilizada na forma natural e modificada com cloreto de hexadecil trimetil amônio (ATM), em diferentes composições (1, 3 e 5%). O estudo em questão constatou que os compósitos de PHBV/Atapulgita modificada com teores maiores que 3% são candidatos potenciais para a produção de artigos descartáveis biodegradáveis.

- Purificação de águas domésticas e industriais

Santos (2013) pesquisou o potencial da paligorsquita de Guadalupe-PI como adsorvente do íon chumbo, devido a alta capacidade de que este íon oferece ao meio ambiente, e um dos principais poluentes são íons de metais. Desse modo, foi realizado o mapeamento, de uma determinada área, buscando identificar os pontos de ocorrência da paligorsquita. O objetivo era avaliar a influencia de contaminantes presentes no argilomineral como caulinita e quartzo na eficiência da sorção do chumbo. Com a escolha da paligorsquita mais pura utilizou-se dois métodos de ativação: a) pelos ácidos clorídricos e sulfúricos, nas concentrações de 2, 4 e 6 mol.L<sup>-1</sup> nas temperaturas de 25 a 90° C e b) pela temperatura com intervalos de 100-900° C durante 24 horas. Observou-se um aumento importante na área superficial específica nas amostras tratadas com HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 6 mol.L<sup>-1</sup>, 2 horas a 90° C. Os melhores resultados de adsorção ocorreram a 500° C. Assim, a pesquisa concluiu que adsorção de Pb<sup>2+</sup> ocorre nas superfícies

heterogêneas da paligorsquita, e onde o valor da capacidade de sorção foi afetada pelo pH e dose de argila.

### **2.1.5. Reservas e Produção Mineral**

O Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) produz relatórios anuais sobre a produção mineral no Brasil. O trabalho mais recente sobre a produção comercial da Atapulgita está datado no ano de 2004, no qual discorre sobre a pequena participação comercial da argila Atapulgita em relação a outros argilominerais como Betonita e Vermiculita.

Há indícios de reservas na Bahia no município Sento Sé, porém a literatura relata que as maiores ocorrências de argila Atapulgita no Brasil estão situadas em Guadalupe-PI. As reservas do Piauí estão distribuídas por uma área aproximada de 70 km<sup>2</sup>, em campos que alcançam mais de 500 m de comprimento e espessuras de até 17 m.

A sequência argilosa é constituída por camadas atapulgíticas e caulíníticas. Na camada atapulgítica (paligorsquita) são definidas três fácies (composição litológicas) distintas denominadas de: São Pedro, a Atapulgita ocorre nas localidades de S. Pedro, Canabrava e Grotão do Angico. Nessa fácies, a Atapulgita se encontra pura ou associada aos minerais de caulinita, esmectita, illita e clorita. A Terra Branca ocorre no local denominado Terra Branca e o minério de Atapulgita caracteriza-se pela predominância de calcita (60%) e pela presença de fósseis. E na composição litológica de Cemitério apresenta uma densidade muito baixa e ocorre na região de Boa Vista. Possui mineralogia semelhante às demais fácies é constituída por Atapulgita, Caulinita, Esmectita, Illita e Clorita (CAVALCANTI, BEZERRA, 1992).

Santos (2013), realizou estudos sobre a composição litológica na Paligorsquita (Atapulgita) na cidade de Guadalupe-PI e demonstraram material com os seguintes minerais paligorsquita, caulinita e quartzo. As amostras apresentaram grande quantidade de contaminação cerca de 60 % para quartzo e 45% caulinita.

No exterior, os Estados Unidos destacam-se como um grande explorador da Atapulgita, com ênfase para os estados da Flórida e Geórgia (VIRTA, 2003). Estas cidades são responsáveis 93% da produção anual dos EUA, e o remanescente provém do Senegal, Espanha, Austrália e África do Sul (COELHO *et al.*, 2007).

O serviço geológico da China estima que mais de 200 milhões de toneladas de reservas. Os depósitos variam em espessura de 3 a 6 m. O argilomineral dominante é a paligorskita com pequenas quantidades de esmectitas, quartzo e dolomita (MURRAY, 2006). Segundo Araújo (2011), o Brasil, importou dos Estados Unidos, em 2010, 6.239.233 toneladas de Atapulgita.

## **2.2. TRATAMENTOS QUÍMICOS NA ARGILA**

### **2.2.1. Ativação Ácida**

A ativação ácida é um dos métodos empregados para modificar as características químicas e texturais dos argilominerais. De uma forma geral, o tratamento ácido propicia o aumento da área específica da argila, devido à destruição parcial da estrutura, à remoção de cátions trocáveis, que são substituídos por íons hidroxônio, e à criação de mesoporos. Dessa forma, os tratamentos ácidos têm sido usados para se obter sólidos mais ácidos e com maior porosidade, propriedades que influenciam na aplicação desses materiais como catalisadores e como suportes (GUERRA, 2006)

As argilas quando ativadas com ácidos, geralmente afetam, suas propriedades físico-químicas, como também sua cristalinidade. Com o ataque ácido, os sais solúveis são dissolvidos parcialmente, resultando numa redução dos teores de ferro e alumínio, os íons de potássio e sódio entram em solução, salvo se estiverem presente na estrutura sílica. O íon de cálcio presente solubiliza-se totalmente ou parcialmente, enquanto o íon de magnésio pode permanecer quase que integralmente na argila (STOURDZÉ, 1941 *apud* NETO, 1993).

Após ativação ácida, a argila Atapulgita, alcança uma área superficial de variação entre 120 a 210 m<sup>2</sup>/g, onde, o mesmo argilomineral sem tratamento químico confere uma área superficial entre 70-150 m<sup>2</sup>/g (AUGSBURGER et al, 1998; BALTAR *et al.*, 2004; GALAN, 1996).

Na literatura há um número relevante de pesquisas que se realizaram tratamento químico por meio de ácido em argilominerais, podemos citar alguns estudos como:

Oliveira (2010) utilizou argila atapulgita ativada com ácido clorídrico e nítrico em diferentes concentrações 1 e 5 M em diferentes intervalos de tempo (1 e 5 horas) e temperaturas de 25 e 70 °C ). O melhor resultado de área superficial foi conferido

argila ativada nas condições de 5 M, 1 hora e 70 °C, alcançando uma área superficial de 282 m<sup>2</sup>/g. Por sua vez a argila com o melhor resultado foi utilizada como reforço de hidrogéis de [poli(álcool vinílico)]-PVA para remoção de impurezas agregadas que podem ser utilizados em curativos. Foram estudadas diferentes quantidades de argila (1 e 5% em massa, em relação ao peso do polímero) e o ponto ótimo entre resistência mecânica e flexibilidade foram os géis reforçados com 1% em massa.

Santos (2013) avaliou a influência do tipo do ácido clorídrico e sulfúrico na argila Atapulgitas, variando as condições operacionais como: tempo de agitação ( 2 e 4 horas), temperatura ( 25 ou 90 °C)/ 24 horas e concentrações (2, 4 ou 6 mol L<sup>-1</sup> ) para absorção de chumbo. Os materiais demonstraram um comportamento equivalente para os dois ácidos e parâmetros (90 °C, a 6 M e 2 horas) para o processo de ativação. O estudo concluiu que as melhores amostras apresentaram um aumento na área superficial considerável entre 310-346 m<sup>2</sup> e g<sup>-1</sup> e conseqüentemente um melhor absorção de Pb<sup>2+</sup>.

O tratamento de ativação ácida tem sido adotado para outros tipos de argilominerais, como demonstrado por Alves *et al.*, (2012) que analisou a influência da ativação ácida na estabilidade térmica da argila vermiculita. Para ativação, foi utilizado ácido nítrico a 1– 4 M, na temperatura de 90 °C durante 4 horas na estufa. Verificou-se que o tratamento ácido ampliou as propriedades texturais e a reatividade dos suportes inorgânicos, no entanto, aparentemente não influenciaram na estabilidade térmica dos sólidos ativados obtidos da vermiculita. Os dados termogravimétricos em conjunto com estudo da cinética de hidratação formam uma importante ferramenta na investigação da estrutura e propriedades superficiais.

### 2.2.2. Método de incorporação de alumínio

A incorporação de alumínio foi realizada por meio do processo de pilarização, que sua vez consiste na troca entre íons (Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>) presentes nos espaços interlamelares de um argilomineral pelo polioxocátions de alumínio e de hidróxido de sódio. Na fase da troca iônica, forma-se a argila intercalada onde a acidez de Brønsted se acentua em relação à argila original. Todavia, na fase da calcinação ocorre a desidroxilação dos íons intercalantes, formando, por exemplo, os pilares de Al<sub>2</sub>

O<sub>3</sub> com liberação de prótons. Durante a etapa de calcinação, a acidez de Brønsted praticamente desaparece e há um aumento da acidez de Lewis. A substituição de catalisadores ácidos homogêneos por argilas apresenta grandes vantagens, pois se tem um ganho na seletividade e no rendimento do produto, o que leva a uma facilidade no tratamento e disposição final do resíduo, já que a argila é usada em pequena quantidade (catalisador) e tem a possibilidade de ser reaproveitada (MARQUES, SOUZA, 2012).

O desenvolvimento de argilas pilarizadas começou em meados dos anos 50 por Barrer e Macleod (1955), que sintetizaram materiais de alta área específica através da pilarização de montmorilonitas trocadas com cátions do tipo  $[N(CH_3)_4]^+$  e  $[N(C_2H_5)_4]^+$ . Entretanto, estes materiais apresentaram baixa estabilidade térmica e hidrotérmica acima de 250°C correspondente a temperatura de decomposição destes cátions. Dessa maneira, estas amostras não poderiam ser utilizadas como adsorventes ou catalisadores em processos a altas temperaturas.

A partir dos anos 70, houve um aumento do interesse no desenvolvimento de argilas pilarizadas com alta estabilidade térmica e hidrotérmica (GUERRA, 2006). Estas modificações químicas na argila, como o processo de pilarização, possibilitou a aplicação da mesma como suportes catalíticos em reações, uma vez que o objetivo deste processo é obter um maior espaçamento basal possível e estabilidade térmica e conseqüentemente transformar argila em um catalisador estável com grandes áreas específicas e com volume e distribuição de poros adequados à catálise. Estudos realizados por Silva (2011b) demonstraram que após o tratamento de pilarização na argila bentonita com composições químicas variadas, houve um aumento de 116 m<sup>2</sup>/g para 121 m<sup>2</sup>/g de área superficial da argila.

A estabilidade térmica, associada à facilidade de acesso das moléculas reagentes aos sítios catalíticos interlamelares, faz com que aumente o interesse na utilização de argilas pilarizadas como catalisadores. Tanto a distância interlamelar quanto a distância lateral ou densidade de pilares são responsáveis pela seletividade de forma do catalisador, uma vez que podem controlar a velocidade de difusão de reagentes e produtos ou a formação de intermediários de reação (KIKUCHI, 1988).

Pesquisas constataram a importância do processo de pilarização para modificar a estrutura da argila e transformá-la em um material potencialmente catalítico, permitindo sua aplicação em processos industriais, dentre elas destaca-se:

Bertella *et al.*, (2011) pesquisou a pilarização de uma argila bentonítica utilizando acetona como agente expensor em concentrações de a (75, 50, 25 e 0%), a

fim de verificar a melhor relação a ser utilizada. Os materiais foram caracterizados por difração de raios X, onde se evidenciou que todos os materiais foram pilarizados, obtendo espaçamentos basais da ordem de 18Å, os melhores materiais e os melhores resultados foram obtidos com as relações de 25 e 50% de acetona. Esses resultados foram considerados promissores na síntese de argilas pilarizadas em grande escala, pois ao utilizar acetona como agente expensor, houve diminuição foi diminuído o tempo de filtração e a argila tornou-se mais fácil de ser manuseada.

### 2.2.3. Impregnação com Molibdênio

O composto químico trióxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) é um óxido de metais de transição que possuem na sua estrutura átomos metálicos com densidade de carga positiva, que se comportam como ácidos de Lewis, e átomos de oxigênio com densidade de carga negativa, que se comportam como uma de Brønsted, podendo assim, ser utilizado como catalisador ou suportado em materiais argilosos e/ou peneiras moleculares para reações que demandem sítios ácido, como por exemplo, reação de transesterificação ou esterificação na obtenção de Biodiesel (GALVÃO *et al.*; 2012)

Existe uma série de estratégias de síntese que são empregadas para incorporação do óxido no suporte como: impregnação, deposição, precipitação, calcinação, redução, entre outras. As variações estruturais são muito diversificadas e inúmeras espécies químicas podem ser incorporadas à superfície de um suporte (MORENO, RAJAGOPAL, 2009).

Para obtenção do biodiesel tem sido empregado o método de impregnação de óxido de metais como catalisadores utilizando suportes catalíticos como argilas ou zeólitas. Silva (2011a) utilizou o método de impregnação de trióxido de molibdênio a 5% no suporte catalítico de MCM-41 por meio de dispersão física. Utilizou o catalisador na reação de transesterificação e esterificação a partir do óleo de algodão. A melhor conversão de ésteres ocorreu na reação de esterificação metílica.

Galvão *et al.*,(2012) estudou a incorporação de iodeto de potássio em materiais mesoporosos do tipo MCM-41 e SBA-15, bem como avaliar as suas atividades catalíticas na reação de transesterificação de óleo de girassol em diferentes condições de reação. O catalisador KI/SBA-15 apresentou melhor atividade catalítica na reação e

maior conversão de triglicerídeos em ésteres, porém não alcançaram os índices recomendados pela ANP.

### **2.3. BIODIESEL**

O Programa Brasileiro de Biocombustível conceitua biodiesel como sendo “Combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções de diesel e éster de óleos vegetais”. E em termos químicos, o biodiesel pode ser definido como um derivado mono-álquiléster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição total ou parcial do óleo diesel (FERRARI *et al.*, 2005; COSTA NETO e ROSSI, 2000).

Esta fonte energética apresenta vantagens e desvantagens, entretanto os benefícios trazidos por este biocombustível se sobressaem sobre suas desvantagens. Como vantagens, Rashid *et al.*, (2008) afirmaram que o biodiesel apresenta baixa toxicidade e elevado ponto de fulgor, reduzida emissão de gases, tais como monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dióxido de enxofre, já que o mesmo é praticamente isento de enxofre. Desta forma, a introdução do biodiesel como uma fonte alternativa ao óleo diesel, representa um novo nicho econômico aos pequenos e médios produtores rurais, além de elevar o País a uma condição de destaque internacional.

Tanto quanto seus benefícios, as desvantagens são amplamente conhecidas, como por exemplo, maior viscosidade do biodiesel em relação ao diesel mineral, causando problemas na injeção de combustível dos motores. Outra possível desvantagem refere-se ao custo de produção do biodiesel em relação ao óleo diesel. Alguns fatores elevam o custo da produção do biodiesel, como matéria-prima, as más condições rodoviárias e aprimoramento do processo industrial.

A produção do biodiesel via catálise em meio homogêneo, ainda é amplamente explorada no País, contudo, ao processo estão agregadas algumas restrições, como por exemplo, um elevado grau de complexidade no processo de purificação do produto final, etapa imprescindível para o aumento tanto do rendimento da reação quanto do valor agregado de coprodutos. Porém, o cenário atual insere a via catalítica em meio heterogêneo, devido o processo ser mais simples para a separação de fases, bem como, um processo mais limpo e eficiente extinguindo a necessidade de purificação para remoção de resíduos de catalisadores (DOMINGOS, 2010).

### **2.3.1. Biodiesel no Brasil**

A partir de 2003, o governo Federal criou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), e logo em seguida em 2004, juntamente com resolução nº 42 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o programa instituiu a especificação nacional do biodiesel à ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume (B2). Em seguida, no ano de 2005, foi instituída a Lei 11.097 que dispôs sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e estabeleceu que todo o diesel de petróleo comercializado no território nacional, a partir de julho de 2008, deveria conter 3% de biodiesel, porém essa lei foi antecipada, por razões macroeconômicas levaram o Governo Federal a antecipar o uso obrigatório da mistura B5 e a partir de 2010, iniciou-se a comercialização do diesel com 5% de biodiesel (B5).

De acordo com Prestes (2012), entre 2005 e 2010, a cadeia produtiva do biodiesel gerou 1,3 milhão de empregos no país. No Rio Grande do Sul, só a produção de matéria-prima beneficia cerca de 40 mil famílias. No país, são 103 mil famílias. O biodiesel gera 113% a mais de empregos que o diesel comum.

O biodiesel para ser utilizado em larga escala industrial deverá atender plenamente às especificações técnicas e as normas de qualidade determinadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Tais especificações, demonstradas na Tabela 1, são regidas por um sistema de qualidade com objetivo de atender o padrão adequado para utilização em motores do ciclo diesel.



hidroesterificação e esterificação seguida de transesterificação (KHAN, 2002; SUAREZ *et al.*, 2009). Analisando o parâmetro dos óleos vegetais, a diferença básica entre as reações de esterificação e transesterificação, reside no tipo da fonte lipídica refinada a ser utilizada (POUSA, 2007), essa restrição advém da existência de óleos considerados não ideiais, devido ao alto índice de iodo que torna o biodiesel mais susceptível à oxidação e inadequado para uso direto em motores a diesel.

No Brasil, o biodiesel é obtido a partir da reação de transesterificação ou esterificação de qualquer triglicerídeo (óleos e gorduras vegetais ou animais) com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol).

A seguir, serão abordados pontos como: os meios reacionais, tipo de óleos e álcool utilizados para obtenção do biodiesel.

### **2.3.3. Principais processos utilizados para obtenção do Biodiesel**

Os processos químicos como transesterificação e esterificação são os mais utilizados pelas indústrias do Brasil para produzir biodiesel.

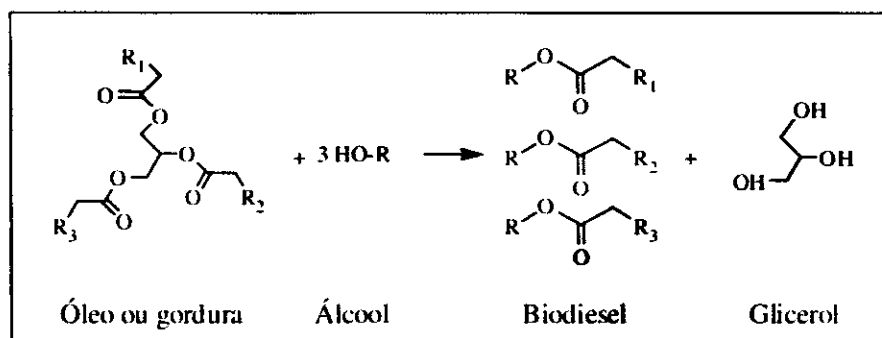
#### *2.3.3.1. Transesterificação*

A transesterificação é um processo químico que tem por objetivo modificar a estrutura do óleo vegetal, tornando-a compatível quimicamente com a do óleo diesel (propriedades físico-químicas semelhantes). Por outro lado, pode-se perceber que a grande vantagem do óleo vegetal transesterificado é a possibilidade de substituir parcialmente o óleo diesel sem nenhuma alteração nas estruturas do motor (CONCEIÇÃO *et al.*, 2005).

A transesterificação pode ser conduzida por catalisadores ácidos ou básicos, tanto em condições homogêneas, quanto heterogêneas. Os catalisadores heterogêneos apareceram com uma opção, pois apresentam fácil separação e regeneração, alta estabilidade térmica acima de 600°C, baixo índice corrosão nos reatores, controle simultâneo das reações de transesterificações e esterificação, baixas ou nenhuma toxicidade e melhor pureza dos produtos, devido à eliminação do processo de lavagem do biodiesel com água (REDDY *et al.*, 2006).

A reação química de transesterificação (Figura 2) envolve a troca de glicerina, um triálcool, que está ligado a três moléculas de ácido graxo, por três moléculas de um monoálcool de cadeia curta, como por exemplo, etanol e metanol.

Figura 2: Reação de transesterificação



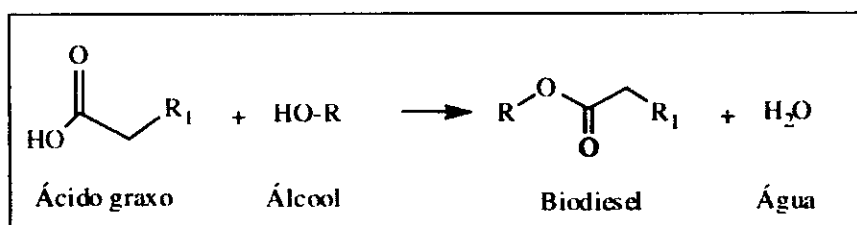
Fonte: Silva, 2011a.

### 2.3.3.2. Esterificação

Processos de esterificação de ácidos graxos assumem grande importância para a produção de biodiesel ao serem consideradas rotas tecnológicas baseadas em matérias-primas de alta acidez. A utilização de ácidos graxos no setor de biocombustíveis corresponde a um processo que incorpora alto valor agregado nas matérias-primas (RAMOS *et al.*, 2011).

A reação de esterificação consiste na formação de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido formando água como subproduto, conforme a Figura 3 (LEÃO, 2009). A diferença entre as reações de esterificação e transesterificação, consiste na qualidade da fonte lipídica a ser utilizada.

Figura 3: Reação de esterificação.



Fonte: Silva, 2011a.

### 2.3.4. Óleos vegetais: Óleo de algodão e Óleo de soja

No Brasil, aproximadamente 75 % do biodiesel produzido é oriundo do óleo da semente de soja (AGROFEL, 2011), mas as alternativas para produção são diversas e

dependem da espécie cultivada em cada região. Na Paraíba, existe uma expressiva cultura de exploração da semente do algodão para a fabricação de óleos e obtenção da fibra do algodão que é utilizada na confecção têxtil.

#### *2.3.4.1. Óleo de Soja*

O óleo de soja é a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel, onde 90% dessa oleaginosa está presente na produção brasileira. Uma estimativa de produção do grão de soja para 2020/2021 corresponde a 86,5 milhões de toneladas. Destaca-se que a produção de soja está evoluindo também para novas áreas no Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia, que respondem por 13 % da produção brasileira (MAPA, 2011).

Segundo o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), além da soja, há outros tipos de oleaginosas usadas como matéria prima para obtenção do biodiesel, como o sebo bovino correspondendo cerca de 16,15%, logo em seguida, o óleo de algodão em 3,50% e de outras matérias-primas, que contribuem com apenas 2,45% do total.

No entanto, a principal restrição da utilização do óleo de soja na produção de biodiesel corresponde ao seu baixo teor de óleo, pois a soja possui um teor médio de 20%. Sementes com baixos teores de óleo, como a soja, exigem procedimentos de extração caros e relativamente complexos que praticamente restringe à viabilidade dessa matéria-prima as regiões produtoras em que já existe uma razoável capacidade de instalação para o esmagamento de grãos (SILVA, 2008). Porém, oleaginosas de maior teor em óleos vegetais, cujos processos de extração sejam mais simplificados, certamente apresentarão melhor competitividade econômica por não exigirem a instalação de operações unitárias complexas para esse objetivo. Por outro lado, a qualidade do óleo poderá exigir uma etapa de refino para que também a qualidade no produto final seja garantida. Esse é certamente o caso da soja, que depende do refino para reduzir a presença de gomas e fosfolipídeos no biodiesel (MACEDO e MACEDO, 2004).

#### 2.3.4.2. Óleo de Algodão

A cultura do algodoeiro do herbáceo como arbóreo, é uma das mais importantes no Brasil. É uma planta singular, pois sua fibra, depois de processada, veste mais de 40% da humanidade, a semente que gera óleo variando entre 13 a 32 %, dependendo do cultivar e do ambiente de cultivo, além de produzir proteínas com elevado valor biológico. Em relação ao teor de óleo este é considerado baixo, uma vez que obtém em média de 14 % em relação ao peso seco das sementes, com 10% de umidade (PERES, 2005). Uma grande vantagem de utilizar essa oleaginosa é que o custo para produzir biodiesel a partir do algodão é um dos mais baratos no mundo, além disso, o óleo de algodão é mais barato do que o óleo de soja, mamona e girassol (ROYO, 2010).

Um levantamento realizado da safra 2011/12 de algodão define praticamente a área plantada com algodão no país em 1.398,1 mil hectares, o número é 0,2 % inferior aos 1.400,3 mil hectares cultivados na safra 2010/11, contrariando dessa forma as estimativas iniciais de incremento de área. Pode-se atribuir este leve recuo na área às alterações no cenário internacional como: aumento da produção mundial na safra 2012/13, redução do consumo mundial no mesmo período e o aumento dos estoques, fato este que contribuiu para forte queda nos preços interno e externo (CONAB, 2012).

#### 2.3.5. Tipos de álcoois: Metílicos e Etílicos

A escolha prévia do álcool metílico (Metanol) ou álcool etílico (Etanol) como agente de transesterificação do óleo vegetal ou da gordura animal definirá fortemente alguns aspectos tecnológicos do processo de produção industrial. O consumo de álcool, as condições de reação e de separação serão diferentes, em função das propriedades de cada álcool, o que leva a definir as rotas tecnológicas como metílica e etílica, para o uso de metanol e etanol, respectivamente (KHALIL, 2006). A Tabela 2 resume as principais vantagens e desvantagens do metanol e etanol.

**Tabela 2:** Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na produção de biodiesel.

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	Menor custo Menor consumo Maior reatividade Não higroscópico	Não Renovável Risco à saúde Produto importado Não biodegradável
Etanol	Maior rendimento Maior oferta Renovável Biodegradável	Maior consumo Maior custo Menor reatividade Higroscópico

Fonte: Khalil, 2006

No Brasil, em termos econômicos, a vantagem da rota etílica em relação a metílica para produção do biodiesel está relacionada a oferta do álcool etílico, que já ocorre em todo território nacional, possibilitando com isso custos diferenciados de fretes para abastecimento do etanol (KRAUSE, 2008).

### 2.3.6. Tipos de catalisadores para obtenção de Biodiesel

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação podem ser homogêneos e heterogêneos.

O catalisador ácido mais empregado é o ácido sulfúrico, porém, a velocidade da reação ainda é muito lenta quando comparada ao uso de um catalisador alcalino. A catálise alcalina é muito rápida, gerando bons rendimentos. Entretanto, os catalisadores básicos levam a excelentes rendimentos, na maioria das vezes superior a 90 %. Contudo, são muito sensíveis à presença de água e ácidos graxos livres, os quais, mesmo em teores reduzidos, afetam o rendimento da reação, pois consomem o catalisador formando géis e sabões (SILVA FILHO, 2010).

A utilização de catalisadores heterogêneos permite uma redução significativa no número das etapas de purificação do biodiesel e facilita a reutilização do catalisador, o que conseqüentemente reduz o custo do processo de produção. Além disso, facilita significativamente a purificação da glicerina e a reutilização do álcool utilizado em

excesso na síntese. Assim, essa rota tecnológica de produção de biodiesel apresenta vantagens sobre a catálise homogênea (CARTONI, 2009).

Para o sistema heterogêneo, os catalisadores enzimáticos oferecem algumas vantagens em relação aos catalisadores ácidos e alcalinos; dentre elas, estão a menor sensibilidade à presença de água, a melhor recuperação do catalisador e a facilidade na separação do biodiesel (VIANA, 2006). O emprego dos catalisadores argilosos no processo de obtenção do biodiesel apresenta uma grande vantagem aos demais catalisadores por ser um material de fácil acessibilidade na natureza, versátil, com alta área superficial e seletividade.

### **2.3.7. Potencial catalítico da argila para obtenção do Biodiesel**

A ação catalítica de argilas na forma natural, bem como argilas modificadas quimicamente por meio de ativação ácida, incorporação de alumínio, através do método de pilarização e impregnação têm apresentado bons resultados em um amplo espectro de reações químicas. Vários são os estudos que objetivaram a aplicação de argilas como catalisadores, dentre estes, podemos citar algumas pesquisas:

Nos estudos de Silva (2008), foi avaliada a importância da razão molar óleo/álcool, temperatura, tempo reacional e a quantidade de catalisador, na obtenção do biodiesel. Foi verificado que esses fatores são importantes para obter resultados satisfatórios de conversão. Sua análise foi baseada em 27 tipos de argilas bentoníticas da região de Boa Vista- PB, os quais foram selecionadas por meio de parâmetros como pH e teor de umidade, as mesmas foram submetidas a testes catalíticos para obtenção de biodiesel, onde verificou-se que dois tipos de argilas cedidas pela empresa de beneficiamento de minério obtiveram resultados promissores na conversão de ésteres.

A pesquisa de Moura et al., (2012) evidenciou a utilização de argilas bentoníticas naturais, acidificadas e pilarizadas como catalisadores para obtenção do biodiesel, utilizando a reação de transesterificação e via etílica, em reator Parr a 21-23 kgf/cm<sup>2</sup> e agitação de 600 rpm. O material obtido foi analisado através da viscosidade cinemática. A argila ácida destacou-se como melhor catalisador para reação.

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, satisfazendo a uma razão molar óleo/álcool de 1/12 com 5% de catalisador por meio da reação de transesterificação etílica, através dos 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 pelo reator químico de alta pressão com agitação controlada. Os óleos obtidos das sínteses foram caracterizados por viscosidade cinemática e cromatografia gasosa. Após as caracterizações do produto obtido, foi verificado o melhor desempenho reacional para amostra pilarizada impregnada com óxido de molibdênio alcançando conversões acima de 53,69% no sistema 1 e 54,80% para o sistema 2 para o óleo de soja. O resultado para viscosidade cinemática destas melhores amostras foram 15,22 e 21,80 mm<sup>2</sup>/s para o sistema 1 e 2, respectivamente.

Na pesquisa de Lima (2013) destacou-se à reutilização da argila vermiculita tratada quimicamente para obtenção de biodiesel com óleo de soja e algodão, obedecendo a uma razão molar óleo/álcool de 1/12 com 5% de catalisador por via de transesterificação etílica, com parâmetros de 4 horas a 200 °C. No primeiro momento foram selecionados seis tipos de catalisadores: VN (vermiculita natural), VNI (Vermiculita Natural Impregnada), VP (Vermiculita Pilarizada), VPI (Vermiculita Pilarizada Impregnada), VA (Vermiculita Ácida) e VAI (Vermiculita ácida impregnada) 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 algodão respectivamente. Em seguida, foi realizado um planejamento experimental que apontou a temperatura como a variável que maior influenciou na conversão dos triacilglicerídeos em ésteres etílicos. No segundo momento foi avaliada a reutilização do catalisador VNI na reação de transesterificação via etanol para o óleo de soja, obtendo conversão em éster para a primeira reação alcançou uma conversão em éster de 47,25 %. O catalisador demonstrou que estava ativo para a segunda reação alcançando uma conversão em éster de 45,94 %. Ao término dos testes de reutilização, foi iniciada avaliação do desempenho para o catalisador VNI em um sistema com agitação e pressão alta, o catalisador VNI atingiu conversão em éster etílico de 81,09 e 79,71 % para os óleos de soja e algodão, respectivamente.

Logo, estas pesquisas evidenciam um aumento do potencial catalítico dessas argilas após serem submetidas aos tratamentos químicos. Portanto, existe uma

necessidade de buscar diferentes metodologias para otimizar a argila como catalisador para obtenção do biodiesel.

## **2.4. CARACTERIZAÇÕES**

São várias as técnicas existentes para identificação de um argilomineral presente em uma argila, bem como, para caracterização de catalisadores resultantes das modificações químicas e térmicas. Dentre as mais utilizadas, especialmente visando seu uso tecnológico, pode-se destacar: Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).

### **2.4.1. Caracterização dos materiais argilosos**

#### *2.4.1.1. Difração de Raios X*

A técnica de difração de raios X é muito utilizada para a identificação de argilominerais. A presença de quartzo, feldspato ou hidróxido de alumínio também pode ser determinada pela técnica.

Segundo Schimal, (2011) todo potencial de raios X para análise dos matérias surge de uma fato simples: o comprimento de onda da radiação X é da mesma ordem de grandeza da separação entre os átomos na matéria em estado condensado. Os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da ordem de grandeza de  $10^{-10}$  m, 1 angstrôm ou 0,1 nanômetro. Essa é a mesma ordem de grandeza das ligações ente os átomos nos materiais líquidos ou sólidos.

A partir desse método é possível esclarecer se o material trata-se de uma argila, bem como, analisar a estrutura cristalina do material. Para a classificação dos argilominerais nos grupos principais é necessário o conhecimento da distância interplanar basal, nas reflexões basais  $d(001)$  dos planos cristalinos das amostras, seguindo a lei de Bragg, apresentada na equação 1:

$$\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (1)$$



Onde:

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios incidentes;

$d$  = distância interlamelar;

$\theta$  = ângulo de difração.

#### *2.4.1.2. Energia Dispersiva de Raios X*

A análise química proporciona informações valiosas sobre a composição de uma argila. Contudo, estes dados são insuficientes para a caracterização estrutural do argilomineral. Sua capacidade de caracterização é devida, em grande parte, ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento. Os resultados da análise química devem ser interpretados em paralelo com os resultados provenientes de outras técnicas (REZENDE, 2006)

#### *2.4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura*

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (MALISKA, 2004). Segundo, Dedavid (2008), essa técnica é utilizada nas argilas quando se deseja obter informações da estrutura morfológica do material, além de permitir a identificação de uma microestrutura.

#### *2.4.1.4. Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier*

Os métodos analíticos espectroscópicos se baseiam na interação da energia radiante com a matéria, medindo a quantidade de radiação produzida ou absorvida por espécies atômicas ou moleculares. Dentre eles, destaca-se a espectroscopia na região

infravermelha que se abaise nas transições entre dois níveis vibracionais da molecular no estado eletrônico fundamental, normalmente observados com espectro de absorção. Para absorver uma radiação na região do infravermelho, a molécula deve sofrer uma mudança em seu momento dipolo como consequência de seus movimentos vibracionais e rotacionais (SHIMAL, 2011).

### **2.4.2. Caracterização do Biodiesel**

Para assegurar um produto adequado à utilização, a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), através da Resolução de N° 7/2008, determinou as características físico-químicas que um biodiesel tem de possuir para que o produto seja comercializado no mercado brasileiro. Dentre as características físico-químicas que se destacam estão Viscosidade Cinemática e a Cromatografia Gasosa, ambas de extrema importância para a determinação da qualidade e fatores de conversão reacional.

#### *2.4.2.1. Viscosidade Cinemática*

A importância dessa propriedade deve-se ao fato de que a viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação e tem influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor (WISNIEWSKI JUNIOR, 2010).

Bueno (2007) afirma que a viscosidade cinemática apresenta variações com a temperatura, isso significa dizer que, quanto maior a temperatura, menor será a viscosidade.

#### *2.4.2.2. Cromatografia gasosa*

A Cromatografia Gasosa é uma técnica utilizada para a separação e análise de misturas de substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em fluxo de um

gás adequado denominado de fase móvel (FM) ou gás de arraste. Este fluxo de gás, com a amostra vaporizada, passa por um tubo contendo a fase estacionária FE (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura. Este método de análise permite determinar o teor de álcool, ésteres totais e de glicerol livre e ligado (PELISSON, 2008).

**Capítulo**

**III**

**Matérias e**

**Métodos**

### 3. MATÉRIAS E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Catálise, adsorção e Biocombustíveis, no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, ambos na Universidade Federal de Campina Grande – PB, e por fim, no Laboratório de Tecnologias Limpas na Universidade Federal de Pernambuco-PE.

#### 3.1. MATERIAIS

##### 3.1.1. Argila

A Argila Atapulgita utilizada para pesquisa foi fornecida pela empresa BENTONISA - BENTONITA DO NORDESTE S.A.

O material argiloso foi utilizado na forma natural e submetida a tratamentos químicos (acidificação, aluminada e impregnação) no LabCAB, e por meio destas modificações serão originados os seguintes catalisadores, descritas na Tabela 3.

Os catalisadores impregnados (ANI, ACI e AAI) foram obtidos a partir de suportes argilosos naturais e após tratamentos químicos e termicamente.

**Tabela 3:** Catalisadores utilizados para obtenção do Biodiesel.

Siglas	Descrição
AN	Atapulgita Natural
ANI	Atapulgita Natural impregnada com Óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ )
AA	Atapulgita Aluminada
AAI	Atapulgita Aluminada impregnada com Óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ )
AC	Atapulgita Ácida
ACI	Atapulgita Ácida impregnada com Óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ )

##### 3.1.2. Reagentes Utilizados

Na preparação dos catalisadores, nos tratamentos químicos e na obtenção do biodiesel, foram utilizados diversos reagentes, que estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4:** Reagentes utilizados.

<b>Método</b>	<b>Reagentes e matéria-prima</b>	<b>Composição</b>
Impregnação do Metal	Heptamolibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	Molibdato de Amônio Absoluto 98%, marca Isofar, contendo outros componentes: Cloreto, Compostos nitrogenados, Fosfato, Sulfato, Metais pesados, Magnésio e outros alcalinos terrosos.
	Cloreto de Alumínio ( $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	Absoluto 99,5 %, marca Vetec, contendo outros componentes como: Amônio, Potássio, Alcalinos e Alcalinos terrosos, Sulfato, Metais pesados, como: Chumbo, Arsênio e Ferro;
Pilarização	Hidróxido de Sódio ( $\text{NaOH}$ )	Absoluto 97 %, marca Isofar, contendo outros componentes na sua composição, como: Carbonato de sódio, Cloreto, Compostos nitrogenados, Fosfato, Sulfato, Precipitados $\text{NH}_4\text{OH}$ , Metais pesados: Chumbo, Ferro, Mercúrio, Níquel e Potássio;
Ativação Ácida	Ácido Clorídrico ( $\text{HCl}$ )	Marca Vetec, contendo outros componentes: Sulfatos, Amônio, Arsênio, Sulfitos , Brometos e Cloro Livre.
Síntese do Biodiesel	Óleo de Soja Óleo de Algodão Álcool Etilico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )	Comercial  Marca FMaia, contendo outros componentes como: Acetona, Álcool Isopropilico e Metanol.

## **3.2. MÉTODOS**

Neste tópico, foram apresentadas as metodologias referentes aos três de suportes (AN, AC e AA), assim como, o tratamento de impregnação acompanhado das respectivas caracterizações.

### **3.2.1. Suporte Catalítico**

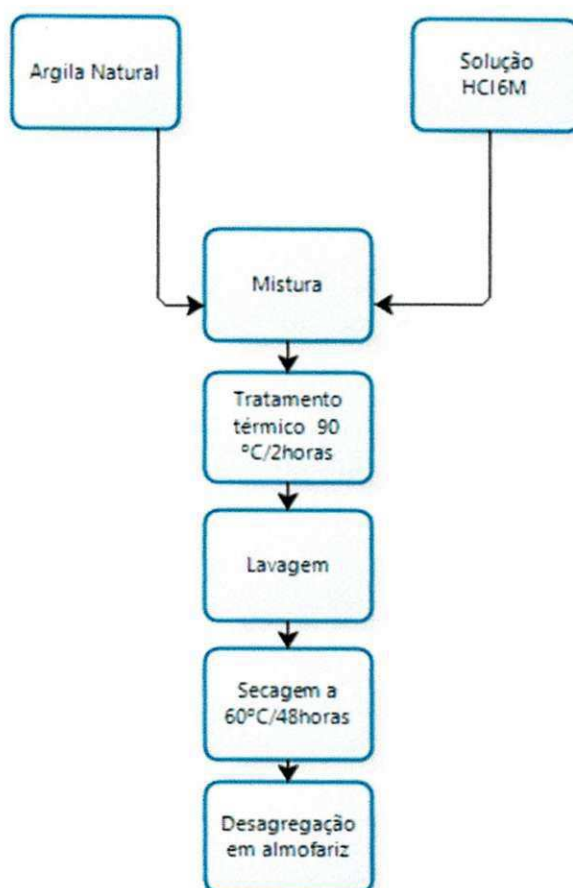
#### *3.2.1.1. Atapulgita natural*

Inicialmente a amostra natural da Argila Atapulgita utilizada no presente estudo recebeu um beneficiamento físico para redução de quartzo através de peneiramento de malha de 200 mesh, procedimento igualmente adotado por Santos, (2013), onde comprovado a eficácia do processo através de técnicas de caracterização como difração de raios X e espectroscopia na região infravermelho por Transformada de Fourier.

#### *3.2.1.2. Ativação Ácida*

A amostra foi ativada com ácido clorídrico a uma concentração de 6M, regida pela metodologia de Rodrigues et al. (2006). Esta metodologia de acidificação consta na preparação de uma solução aquosa 6M de ácido clorídrico. Em seguida, adicionou-se a amostra da argila Atapulgita, com a razão massa argila/volume de solução, 1g/10mL. Em seguida, foi colocado 10 g de argila natural em um Erlenmeyer de 125 mL, em seguida, foi adicionada 100 mL de solução aquosa de ácido clorídrico. A mistura foi homogeneizada manualmente e posteriormente conduzida a estufa à  $90\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. A mistura obtida foi filtrada à vácuo e lavada com água destilada até que o pH dos filtrados se aproximando de 6. Os materiais obtidos foram secos em estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e após 48 horas foram desagregados em almofariz manual. Na Figura 4, está apresentado o fluxograma resumido de ativação ácida para a argila Atapulgita.



**Figura 4:** Fluxograma da metodologia de ativação ácida.

### 3.2.1.3. Método de incorporação de alumínio

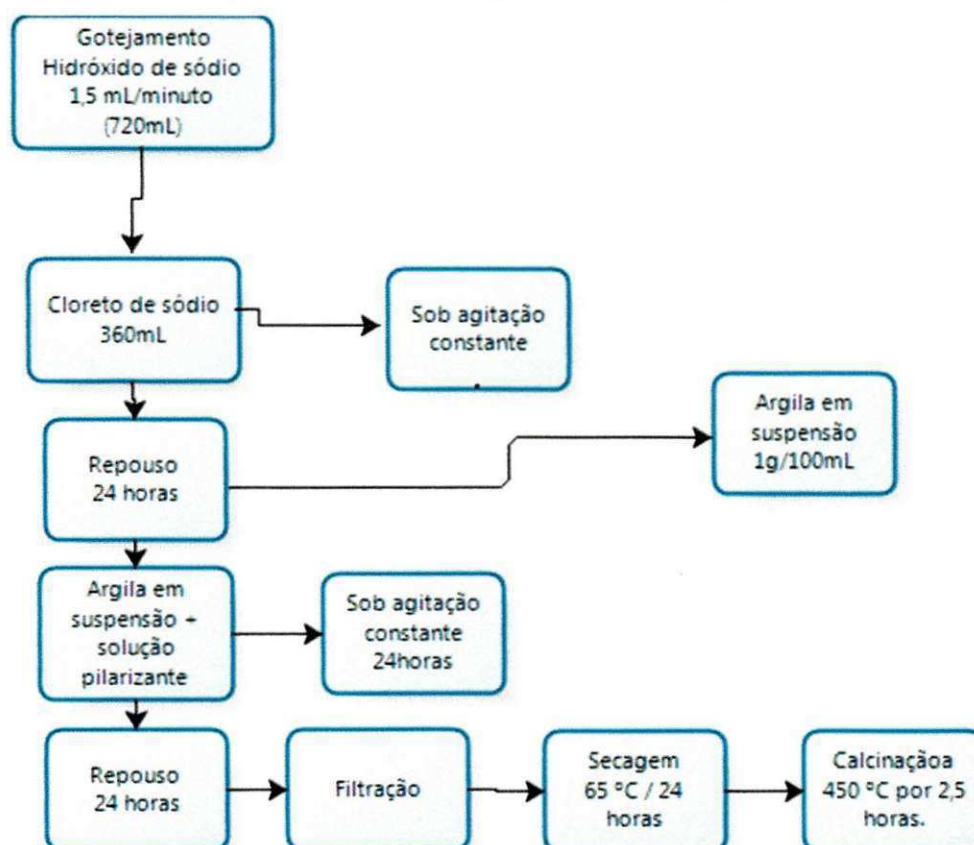
Para realização do processo de modificação química para incorporação de alumínio, nas amostras aluminadas, foi utilizado o método de pilarização, onde foi preparada uma solução pilarizante com os seguintes reagentes: cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), e hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), esta solução pilarizante foi preparada para um sistema de gotejamento a 1,5 mL/minuto de hidróxido de sódio dissolvido em uma solução de cloreto de alumínio, ambos a concentração de 0,2 mol/L, sob agitação contínua e em seguida, foi envelhecida por 24 horas à temperatura ambiente. Após, esse período iniciou-se a fase de dispersão com 6 gramas da argila Atapulgita misturada a 600 mL de água deionizada, em seguida, ocorreu o envelhecimento por 24 horas. A solução pilarizante foi adicionada a suspensão aquosa da argila sob agitação contínua por 2 horas, a qual passou por processo de envelhecimento por mais 24 horas. Os materiais resultantes foram filtrados no sistema à vácuo e submetido a estufa a  $65\text{ °C} \pm$



5°C por 24 horas e logo após, foram conduzidos para etapa de calcinação a 450 °C por 2,5 horas.

Esta metodologia foi desenvolvida por pesquisadores do Laboratório de Química de compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) da Universidade Federal da Paraíba – UFPB. Na Figura 5 é apresentado o fluxograma que descreve a metodologia.

**Figura 5:** Fluxograma ilustrativo do processo de incorporação de alumínio.

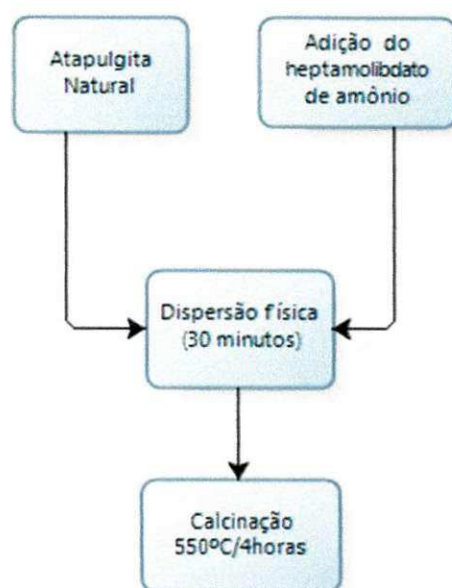


### 3.2.2. Catalisadores

Para o processo de impregnação do óxido de molibdênio, nas argilas, Atapulgita (natural, ácida e aluminada), foi utilizado o método da dispersão física utilizando o reagente heptamolibdato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O)). A metodologia adotada foi a mesma empregada por Silva (2011a).

Para cada catalisador foi impregnada a concentração 7,5 % de óxido de molibdênio por meio de mistura física utilizando o almofariz durante 30 minutos. Logo após, as amostras foram calcinadas em forno mufla a temperatura de 550°C por 4 horas. A Figura 6 é apresentada o fluxograma da metodologia utilizada.

**Figura 6:** Fluxograma da metodologia de Impregnação do metal.



### 3.2.3. Caracterização dos materiais argilosos

As argilas Atapulgitas nas suas formas natural e tratadas quimicamente por meio de impregnação de metal, incorporação do alumínio e ativação ácida foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), energia dispersiva de raios X (EDX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).

#### 3.2.3.1. Difração de Raios X

As curvas de raios X das amostras foram obtidas pelo método do pó. Os ensaios foram realizados em um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000 (Figura 7). Foi utilizado uma fonte de radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), obtida por 40kV de corrente com filamento de 30mA. As medidas foram realizadas com o passo de 0,02°, com uma de

varredura de  $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ . Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

**Figura 7:** Difratorômetro Shimadzu.

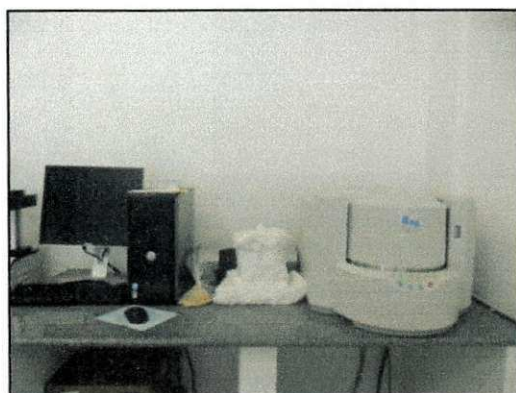


**Fonte:** Acervo pessoal.

### 3.2.3.2. Energia Dispersiva de Raios X

A técnica consiste em analisar quimicamente, identificar e semi-quantificar proporcionalmente a composição química global de um sólido por meio da energia dispersiva de raios X. A análise foi realizada com o equipamento da marca Shimadzu 720 (Figura 8), no LCM/UFCG.

**Figura 8:** Espectrofotômetro de Raios X por Energia Dispersiva.



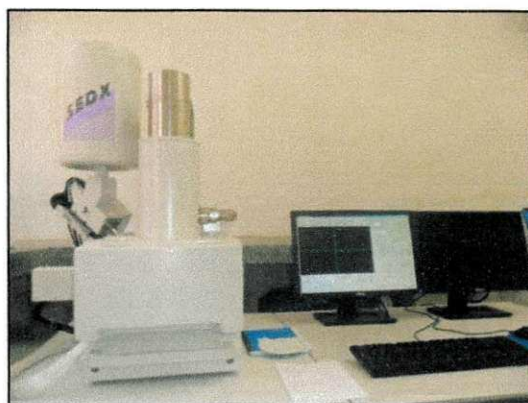
**Fonte:** Acervo pessoal.

### 3.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)



A análise por microscopia eletrônica é o procedimento de varredura que permite o estudo de superfícies das amostras argilosas. As micrografias foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 (Figura 9). A amostra em pó foi recoberta por uma fina camada de ouro. As micrografias foram com diversas ampliações, variando de 2000x a 20000x. As análises foram realizadas no LCM/UFCG.

**Figura 9:** Microscópio eletrônico de varredura



**Fonte:** Acervo pessoal

#### 3.2.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier

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

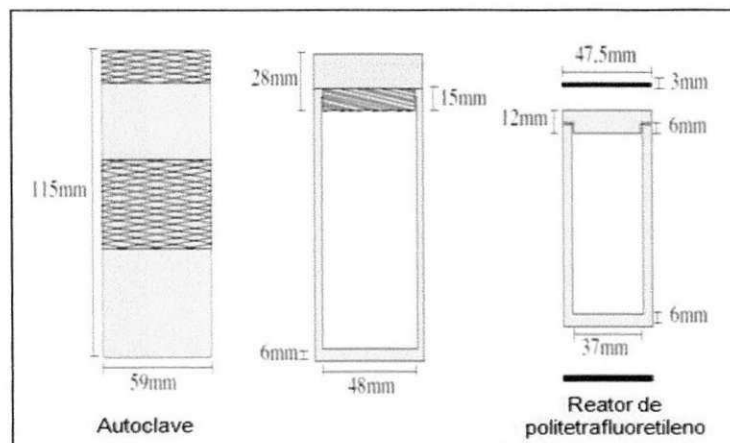
#### 3.2.4. Síntese do Biodiesel

Na síntese do biodiesel via transesterificação foi utilizado óleo de soja e óleo de algodão, pela rota etílica foi empregado o álcool etílico absoluto 95 %. Os experimentos foram realizados com base na metodologia adotada por Silva (2008), obedecendo a razão de 1:12 massa do óleo/ álcool, 5 % de catalisador argiloso referente à massa do óleo vegetal, 25 g de óleo comercial de soja (Soya) ou de algodão (Caçarola). Os ensaios foram realizados em três sistemas: Reator batelada autógeno (S1), Reator batelada com altas pressões (S2) e o Reator Parr (S3). Descritos a seguir.

#### 3.2.4.1. Sistema 1 - Reator batelada com pressão autógeno

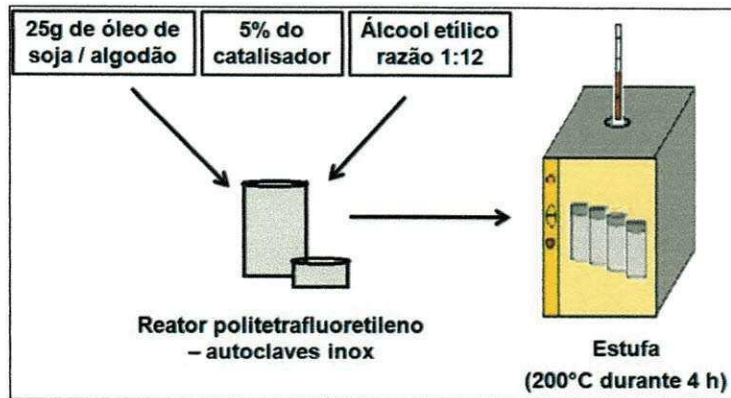
O sistema 1 consta de um reator batelada de politetrafluoretileno com pressão autógeno sem agitação, encamisado por autoclave de aço inox. Na Figura 10 é apresentado o reator do sistema 1 com as respectivas dimensões:

**Figura 10:** Reator batelada com pressão autógena.



**Fonte:** Silva, 2011a

As reações de transesterificação pela rota etílica foram conduzidas a 200 °C por 4 horas sem agitação. Os reatores foram aquecidos por meio de uma estufa sem circulação de ar, sendo a temperatura aferida periodicamente através de um termômetro de mercúrio. Na Figura 11 está representada o sistema 1.

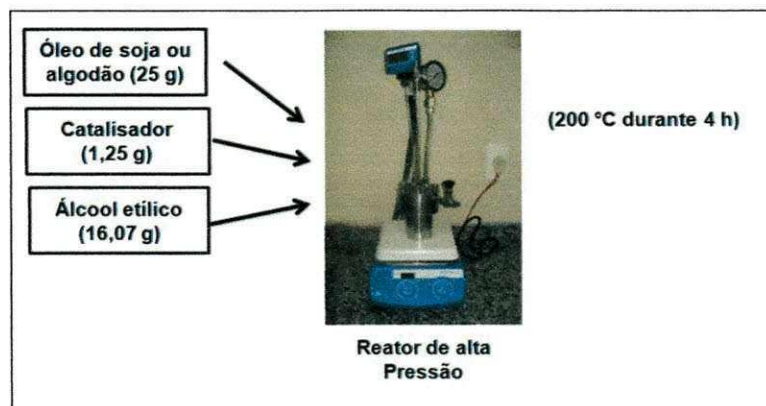
**Figura 11:** Esquema Sistema 1

**Fonte:** Marinho, 2012

### 3.2.4.2. Sistema 2 - Reator batelada de alta pressão

Para o sistema 2, representado na Figura 12, foram utilizados as seguintes variáveis operacionais: pressão a 10 kg.f/cm<sup>2</sup>, agitação mecânica e automática de 660 rpm e temperatura de 200°C. A adição do parâmetro de agitação teve a finalidade de melhorar o contato do catalisador e do álcool presentes na reação, além de promover uma melhor difusão dos reagentes aos sítios ativos do catalisador.

O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Síntese de Matérias Cerâmicas (LABSMAC) da UFCG.

**Figura 12:** Esquema do sistema 2.

**Fonte:** Marinho, 2012

### 3.2.4.3. Sistema 3 - Reator Parr (4842)

Para o sistema 3 foram utilizados as seguintes variáveis : pressão 21 a 23 kgf/cm<sup>2</sup>, agitação mecânica e automática de 660 rpm e temperatura de 200 °C. O equipamento utilizado pertence ao Laboratório de Pesquisas em Tecnologias Limpas (LaTecLim) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

Ao término do tempo reacional de 4 horas, os reatores, foram retirados da estufa, resfriados, em seguida a mistura foi lavada com água deionizada previamente aquecida a 75 °C ± 5 °C e foi filtrado em um funil e colocado em separação para a remoção do catalisador e da glicerina no biodiesel. As amostras foram secas a 110 °C num Becker por aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água. Em seguida, as amostras foram armazenadas no vidro âmbar e colocadas em local sem umidade e luminosidade protegendo-as de uma possível degradação quando expostas a luz. Após esta etapa as amostras foram submetidas às caracterizações de viscosidade e cromatografia gasosa.

Os testes catalíticos realizados nos sistemas 1, 2 e 3 seguiram as mesmas proporções de catalisador, razão óleo: álcool, temperatura e tempo de reação. Foram também realizados os mesmos procedimentos de lavagem e acondicionamento dos produtos obtidos.

### 3.2.5. Caracterização do óleo e do Biodiesel

Para analisar a redução de viscosidade e a conversão em ésteres foi necessária a realização das técnicas de viscosidade cinemática e cromatografia gasosa.

#### 3.2.5.1. Viscosidade Cinemática

A análise da viscosidade cinemática foi realizada por meio do viscosímetro capilar CANNON FENSKE 520 20/200, em banho termostático a 40 °C. O viscosímetro cinemático está representado na Figura 13, é constituído por um tubo capilar de vidro pelo qual escoo o fluido. O diâmetro do tubo foi um fator determinante na escolha considerando que este deve ser adequado à viscosidade do fluido a ser estudado. Para

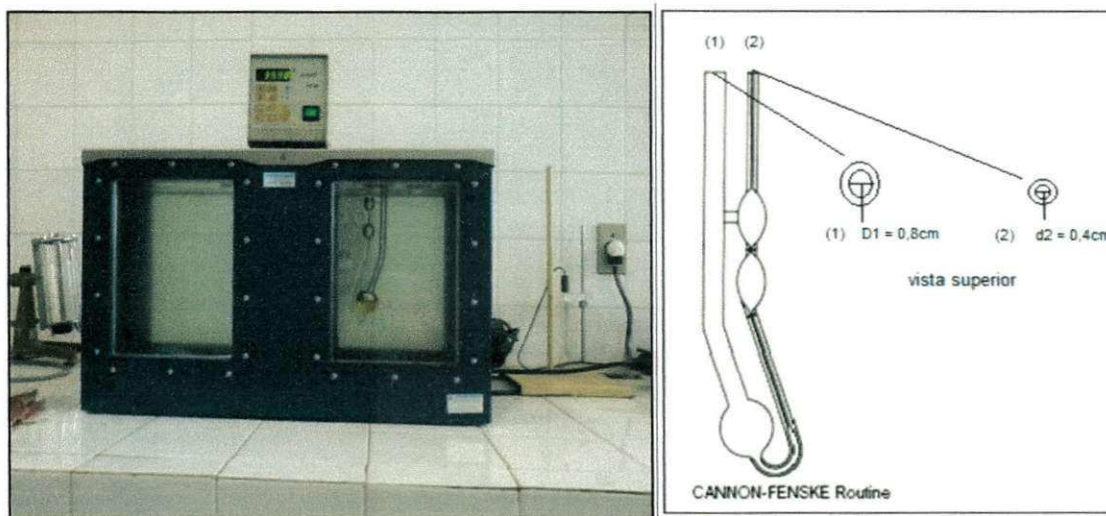


efetuar as análises foi utilizado o tubo de especificação N° 520 23/300 e diâmetros maior de 0,8 cm e menor de 0,4 cm. Cada tubo está relacionado a uma constante K na determinação da viscosidade cinemática. O tempo (t) de escoamento é dado em segundos e a viscosidade cinemática será calculada por meio da equação 2:

$$\gamma = K.t \quad (2)$$

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

**Figura 13:** Análise de viscosidade cinemática (a) Viscosímetro, (b) Tubo capilar.



(a)

(b)

**Fonte:** Acervo pessoal

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

$$RV = \frac{V_e \times 100\%}{V_o} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde: RV é a redução da viscosidade,  $V_e$  corresponde a viscosidade encontrada e  $V_o$  corresponde a viscosidade do óleo refinado.



Por sua vez, o percentual de redução será encontrado pela diferença da redução da viscosidade com o total padrão de 100 %, conforme a equação 4.

$$\% \text{ RV} = 100\% - \text{RV}$$

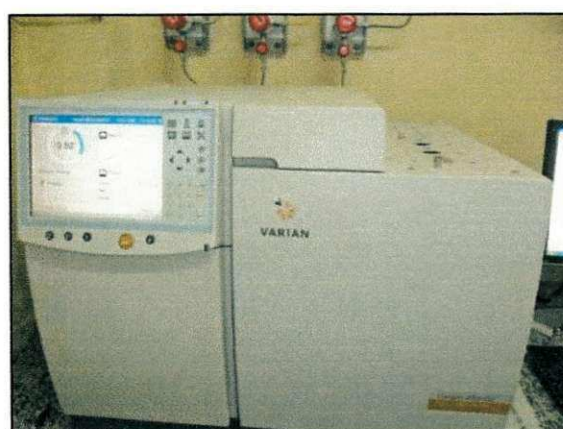
(Eq.4)

A viscosidade cinemática foi realizada no Laboratório de Engenharia Química 1 (LEQ1) da UFCG.

### 3.2.5.2. Cromatografia

Na determinação da conversão do óleo em biodiesel foi utilizada a análise do teor de ésteres formado por cromatografia gasosa, empregando-se um instrumento VARIAN CP -3800 GC, (Figura 14), equipado com um sistema de injeção capilar operando a 240°C, razão desplit de 80:1 e volume de amostra de 1µL. Empregou-se uma coluna capilar apolar VF-1ms, 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 LabSMaC/UFCG.

**Figura 14:** Cromatógrafo gasoso



Fonte: Acervo pessoal

**Capítulo**

**IV**

**Resultados**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

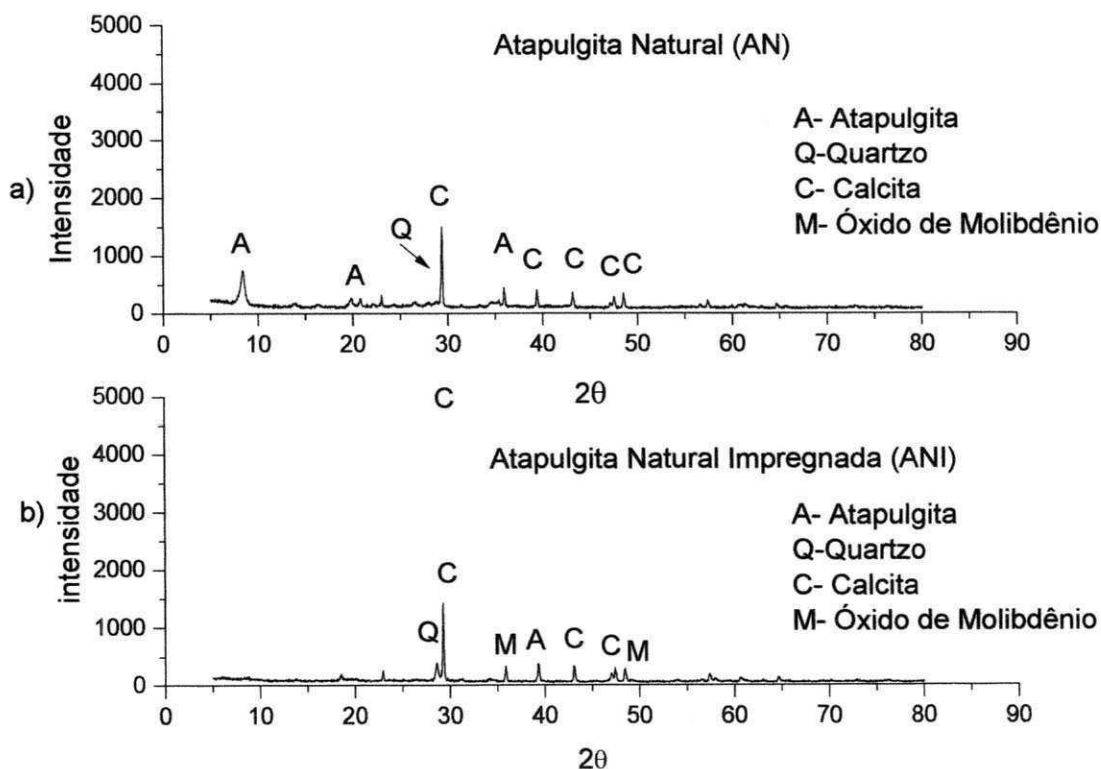
Os resultados obtidos do potencial catalítico da argila Atapulgita bem como a conversão de ésteres foram comparados neste capítulo com dados literários, com a finalidade de avaliar o melhor material argiloso para obtenção do biodiesel. Por sua vez, os dados encontrados serão divididos em duas sessões: A primeira sessão está relacionada à caracterização do material argiloso, analisando suas propriedades químicas e morfologias, e a segunda sessão refere-se à caracterização do biodiesel, verificando os parâmetros de viscosidade cinemática e teor de éster.

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ARGILOSOS

#### 4.1.1. Difração de Raios X

As curvas de difração da argila Atapulgita natural e impregnada estão representadas nas Figuras 15 (a) e 15 (b) respectivamente.

**Figura 15:** Curva de difração de Raios X para as amostras AN e ANI.



Por meio dos resultados de difração de raios x pode-se analisar os picos que representam a argila Atapulgita, bem como, quartzo e calcita, onde as principais reflexões destas materiais foram identificadas com auxílio das fichas cristalográficas de nº 31-0783, 82-1557 e 5-586, respectivamente (Anexo A).

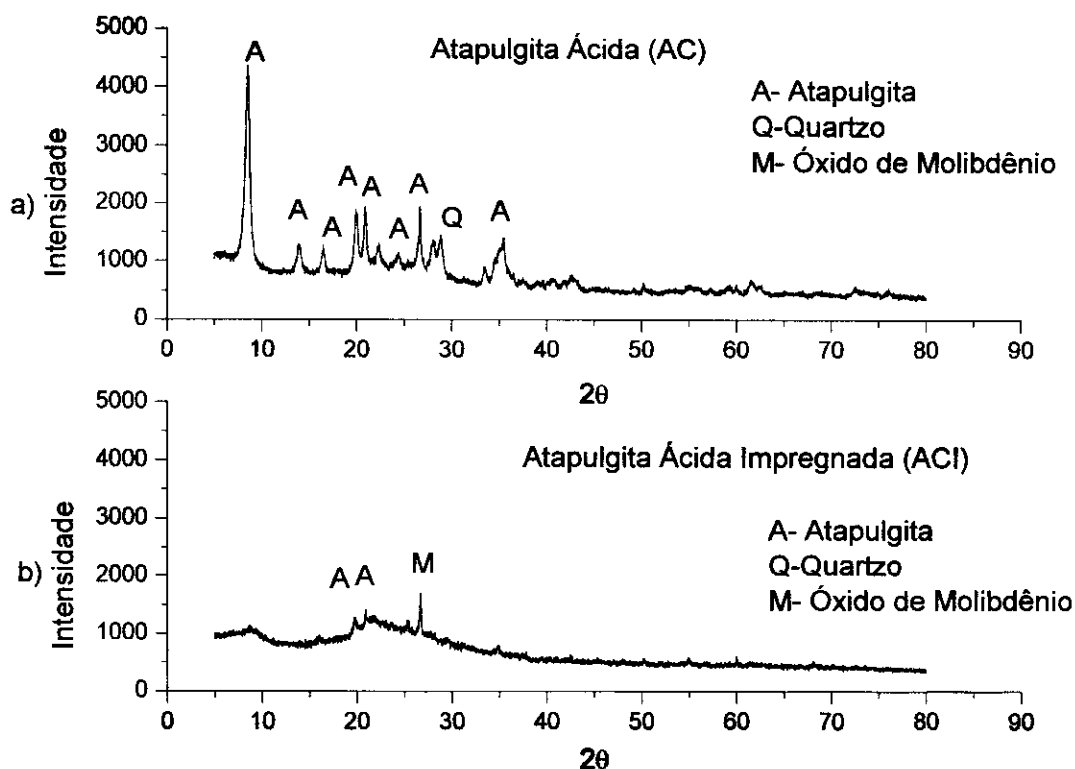
Através do difratograma da Figura 15 (a), foi possível avaliar o suporte Atapulgita Natural (AN), o pico característico referente à Atapulgita, foi localizado aproximadamente em  $2\theta = 8,5^\circ$ , do mesmo modo, observou-se a distância interlamelar,  $d_{110} = 10,48 \text{ \AA}$ . Estes resultados estão de acordo com Santos, (2013). Foram identificados outros picos correspondentes Atapulgita em  $19,62^\circ$  e  $20,96^\circ$  nos seguintes planos primários de reflexões (040) e (121), respectivamente.

Do mesmo modo, também foram evidenciados picos atribuídos a contaminação, a exemplo da calcita, pico de maior intensidade localizado a  $2\theta = 29,40^\circ$  e o quartzo ( $2\theta = 28,80^\circ$ ) que no difratograma aparece, praticamente, sobreposto ao pico da calcita.

Para os catalisadores foi observado a presença de picos referentes as fases cristalina do  $\text{MoO}_3$ . Na Figura 15 (b) são apresentadas reflexos característicos dessas fases em  $2\theta = 35,9^\circ$ . Por sua vez, a identificação das fases foram realizadas através da ficha cristalográfica nº 89-5108 (Anexo A). Devido ao processo térmico utilizado para fixar o metal, no tratamento de impregnação, analisou que o desaparecimento do primeiro pico correspondete a fase da Atapulgita.

Dessa forma, foi possível deduzir que o processo de calcinação provavelmente influencia na redução da distância interlamelar, bem como, no desaparecimento do primeiro pico da fase que referencia o argilomineral. Os tratamentos térmicos acima de  $300^\circ\text{C}$  provocaram mudanças significativas na estrutura da paligossrquita, como desaparecimento parcial/completo do pico do argilomineral, o qual proporcionará uma alteração na cristalinidade do material. Em trabalho realizado por Santos, (2013) foi observado comportamento equivalente.

Para o tratamento de ativação ácida condicionada a 6M, sem agitação mecânica, foram observadas as curvas de difração de raios X do suporte argiloso Atapulgita ácida (AC) e o catalisador Atapulgita ácida impregnada (ACI) que estão representadas nas Figuras 16 (a) e (b) respectivamente.

**Figura 16:** Curva de difração de Raios X das amostras AC e ACI

A partir dos resultados das curvas de difração de raios X apresentadas na Figura 16 (a) foi demonstrado que após o tratamento ácido houve um aumento na intensidade do pico característico da Atapulgita, quando relacionada amostra (AN) e em paralelo, foram analisadas as fases relacionadas às impurezas como calcita e quartzo, constatou-se que após o tratamento houve redução da intensidade do pico referente ao quartzo e a eliminação da fase referente à calcita, quando comparado com o suporte (AN), correspondente a Figura 15 (a). Segundo estudos de Oliveira (2010), o carbonato de cálcio é solúvel em meio ácido, ocasionando a lixiviação da calcita.

Desse modo, com a redução de impurezas, provavelmente ocasionou uma fase característica da argila Atapulgita foi evidenciada o aumento da intensidade na fase característica do argilomineral.

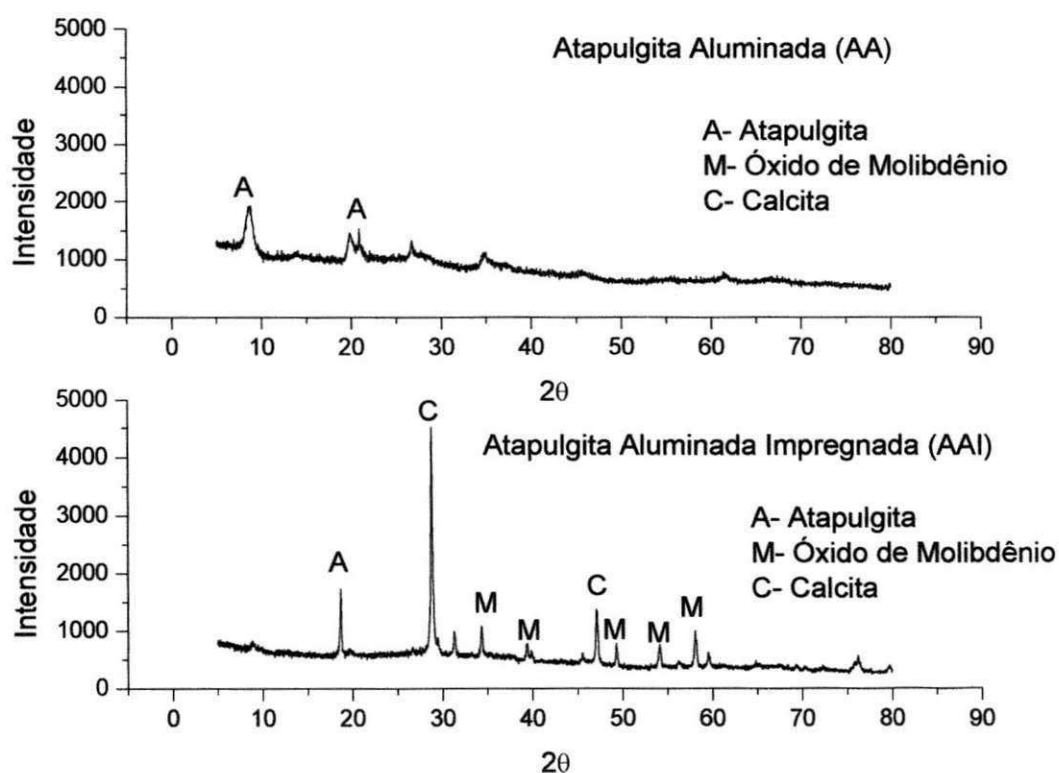
Estudos desenvolvidos por Santos (2013) e Oliveira (2010), demonstraram que ao adicionar variáveis como a agitação mecânica e conseqüentemente, maior tempo de contato da argila com a solução ácida, resultaram no decréscimo do pico característico

da Atapulgita, e para as fases correspondentes as impurezas ocasionaram a elevação na intensidade ou permaneceram inalteradas.

Portanto, a partir do comportamento observado das curvas de difração da Figura 16 (a), avaliou-se que tratamento ácido empregado, possivelmente, originou uma amostra com menos impurezas.

Analisando os dados apresentados através da Figura 16 (b), pode-se afirmar que houve a inserção do metal, por meio do aparecimento da fase cristalina de  $\text{MoO}_3$ , aproximadamente em  $26,7^\circ$ , correspondente ao óxido de molibdênio. Além disso, observa-se o desaparecimento do pico correspondente a Atapulgita, devido à utilização de altas temperaturas ( $550^\circ\text{C}$ ) do processo de impregnação. Nas Figuras 17 (a) e 17 (b), estão apresentadas as curvas de difração de raios X para as amostras Atapulgita Aluminada (AA) e Atapulgita Aluminada Impregnada (AAI).

**Figura 17:** Curva de difração de Raios X das amostras AA e AAI.



O resultado das curvas de difração de raios X apresentadas na Figura 17 (a) constatou a ineficácia do processo através do pico característico da argila Atapulgita que demonstrou-se inalterado em  $2\theta$  igual a  $8,5^\circ$ . Estudos de Silva, 2011 (d) demonstraram a ineficiência do tratamento de pilarização devido à estrutura fibrosa da argila Atapulgita.



Os picos de difração presentes na Figura 17 (b) demonstram a eficiência da impregnação com o aparecimento da fase M, em  $2\theta$  superior a  $30^\circ$  para a amostra Atapulgita Aluminada Impregnada (AAI). Por sua vez, observou-se para amostras (ANI, ACI, e AAI) submetidas a tratamentos térmicos houve um desaparecimento do pico de reflexão (110).

O processo de impregnação do  $\text{MoO}_3$  foi suportado em materiais argilosos em pesquisas por Lima (2013) e Marinho (2012), demonstrando a sua efetividade, de modo geral, para argilas.

#### 4.1.2. Energia Dispersiva de Raios X

A composição química da Atapulgita Natural (AN) e após tratamentos químicos foi investigada por meio da técnica de Energia Dispersiva de Raios X, e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Análise química das amostras

Amostra	Componentes (%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MoO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	Outros
AN	32.48	9.10	4.93	4.23	47.14	--	1.43	0.44	0.22	--	0,03
ANI	28.68	7.57	4.24	3.43	44.30	9.90	1.32	0.35	0.19	--	2,02
AC	67.53	15.93	6.76	6.31	--	--	2.49	0.63	0.05	--	0.03
ACI	64.29	12.99	5.64	5.05	--	8.40	1.94	0.70	--	--	0,99
AA	21.90	58.87	2.63	2.49	11.35	--	0.86	0.22	0.12	--	1,56
AAI	43.08	28.47	4.79	5.07	1.69	8.99	2.00	0.44	0.16	4.45	0,86

Conforme observou-se que os resultados atestam a composição característica da Atapulgita Natural (AN) que é estruturada principalmente em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estes resultados estão de acordo com Bradley (1940).

Inicialmente comparando as amostras AN, AA verifica-se que os teores de CaO de 47,14 % e 11,35 %, respectivamente sofreram um decréscimo na composição do óxido de cálcio, do modo que essa mudança está relacionada provavelmente a adição da solução pilarizante. No entanto, para amostra AC, esse componente é completamente solúvel em meio ácido, justificando desaparecimento em sua composição química. Luz

e Almeida, (2008) explicaram que o alto teor de CaO nas amostras Atapulgitas podem ser atribuídos a natureza da argila e/ou tipos e teor de contaminantes.

Para as amostras impregnadas com MoO<sub>3</sub>: Atapulgita Natural Impreganda (ANI), Atapulgita Ácida Impregnada (ACI) e Atapulgita Aluminada Impregnada (AAI). Constatou-se a presença do MoO<sub>3</sub>, em sua composição de 9,89 % ;8,40 % e 8,97 %, corroborando a eficácia da dispersão física.

Analisando os materiais AN e ANI foi possível visualizar uma redução significativas nos teores dos óxidos como SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O devido ao acréscimo de MoO<sub>3</sub>, observando que a técnica de energia dispersiva por raios X, refere-se a um processo semi-quantitativo.

Provavelmente, o efeito da atividade ácida nas amostras Atapulgita Ácida (AC) e Atapulgita Ácida Impregnada (ACI), foram observadas através do acréscimo da quantidade de SiO<sub>2</sub>, em comparação a Atapulgita Natural (AN). Uma vez que Santos (2013) justificou o enriquecimento em SiO<sub>2</sub> devido à remobilização dos cátions octaédricos, que passam para solução, enquanto que em virtude de sua insolubilidade em solução ácida a sílica permanece nos sólidos obtidos.

No tratamento de pilarização percebeu-se o incremento do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na amostra Atapulgita Aluminada (AA) e Atapulgita Aluminada Impregnada (AAI) em relação à Atapulgita Natural (AN), resultante do acréscimo de hidróxido de alumínio presente na solução pilarizante. Observa-se também uma redução na composição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura**

As microscopias eletrônicas de varredura possibilitaram a caracterização da morfologia da Atapulgita tanto em sua forma natural e após tratamentos químicos.

A partir das micrografias do suporte Atapulgita Natural e o catalisador Atapulgita Natural Impregnada, expostas na Figuras 18 (a) e (b) avaliou-se que:



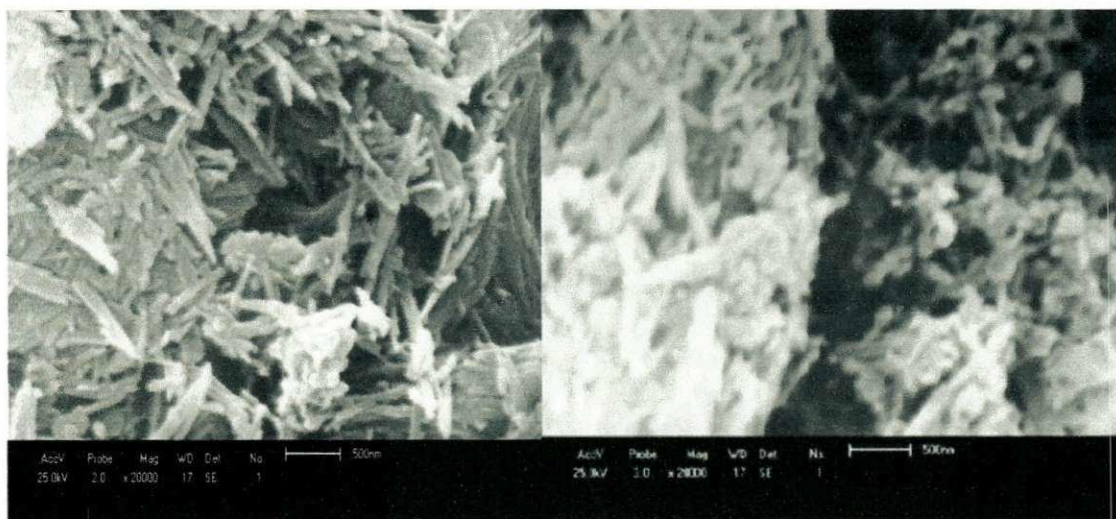
**Figura 18:** Micrografia das amostras AN e ANI

(a)

(b)

De acordo com a Figura 18 (a) os cristais do argilomineral encontram-se em forma de agulhas, confirmando a estrutura fibrosa típica da argila Atapulgitas. Verificou-se nas micrografias do material argiloso Atapulgitas Natural Impregnada (ANI) Figura 18 (b) a conservação da estrutura morfológica, mantendo a tendência de formação de aglomerados e distribuição irregular.

Por sua vez, a partir das Figuras 19 (a) e (b), avaliou a estrutura das amostras AC e ACI, respectivamente, quando condicionadas ao tratamento ácido.

**Figura 19:** Micrografias das amostras AC e ACI.

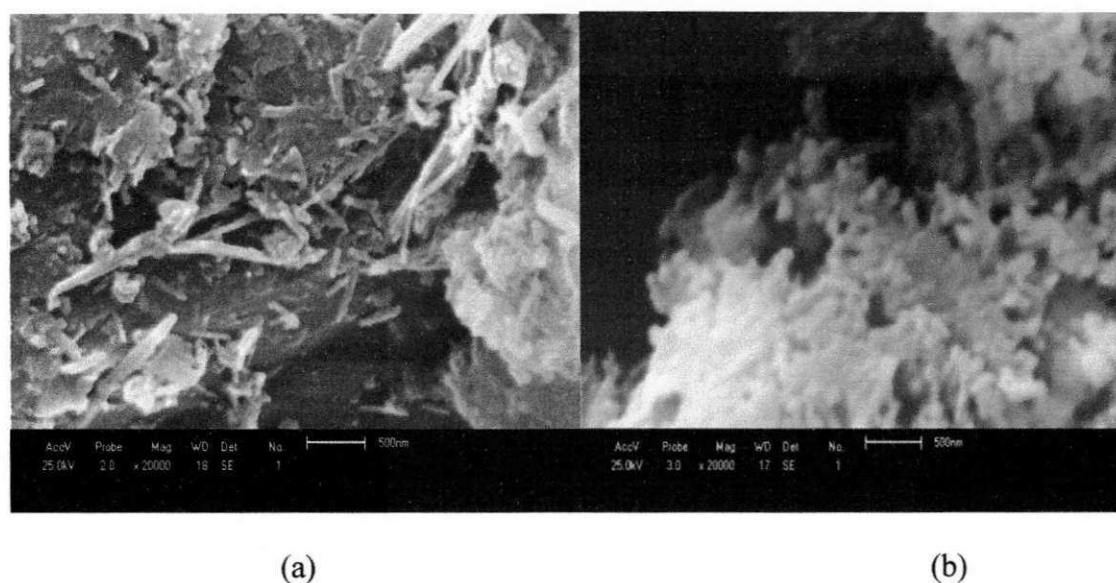
(a)

(b)

Para a amostra Atapulgita Ácida (AC) e Atapulgita Ácida Impregnada (ACI) demonstradas na Figuras 19 (a) e (b) foi possível visualizar que a estrutura morfológica encontra-se praticamente inalterada mesmo após o ataque ácido. Comportamento similar foi observado por Santos (2013) e Gonzalez et al.(1990), do mesmo modo, atribuíram o desempenho do material à geração de sílica durante processos de ativação com HCl na Atapulgita, comportando-se como um gel de proteção, o que ocasiona preservação na morfologia fibrosa da argila.

Do mesmo modo, as amostras submetidas à incorporação de alumínio, AA e AAI, foram representadas a partir das Figuras 20(a) e (b) respectivamente.

**Figura 20:** Micrografias para amostras AA e AAI.



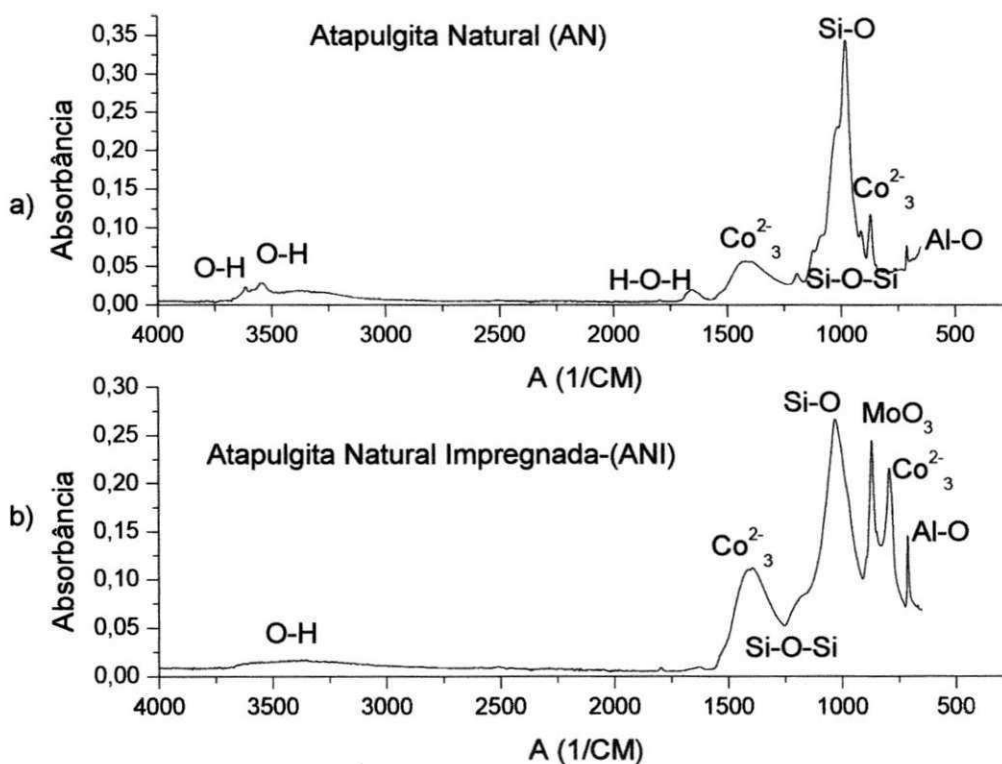
As Figuras 20 (a) e (b) correspondem as micrografias para os materiais argilosos Atapulgita Aluminada (AA) e Atapulgita Aluminada Impregnada (AAI), após esse tipo de tratamento percebe que houve uma maior aglomeração das fibras. Evento semelhante foi descrito por Santos (2013), que por sua vez atribuiu este comportamento aos tratamentos térmicos acima de 300°C, pois verificou-se que a perda total de água, ocasionam uma desidratação irreversível ao material. Assim, foi observada uma distribuição não uniforme das partículas com fibras de diversos tamanhos.

Logo, a partir dessa caracterização, observou-se que após os tratamentos químicos os materiais argilosos não apresentaram diferença significativa na morfologia, mantendo a tendência de formação de aglomerados e a distribuição irregular, conforme estudo de Silva, (2011).

#### 4.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho por transformada de Fourier

As bandas espectroscópicas das amostras AN, ANI, AC, ACI, AA e AAI estão representadas nas Figuras 21, 22 e 23, respectivamente.

**Figura 21:** Espectro na região do infravermelho das argilas AN e ANI.



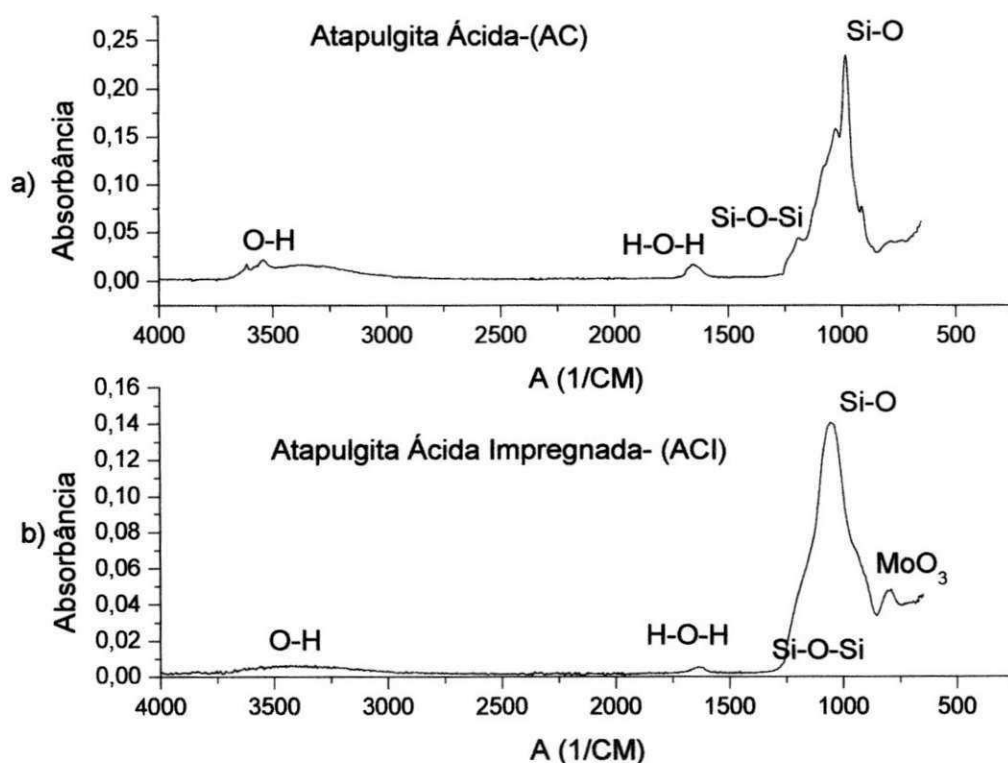
O método detectou a capacidade das ligações vibrarem ao ser irradiadas em frequências de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $250\text{ cm}^{-1}$ , tais vibrações produzem “bandas” características para cada ligação. No caso das amostras Atapulgita Natural (AN), Atapulgita Natural Impregnada (ANI), Atapulgita Ácida (AC), Atapulgita Ácida Impregnada (ACI),

Atapulgita Aluminada (AA) e Atapulgita Aluminada Impregnada (AAI), houve o aparecimento de bandas características do argilomineral Atapulgita, independente dos tratamentos a qual a argila foi submetida. Isso evidenciou que os tratamentos não prejudicaram severamente a estrutura do material.

Por meio da Figura 21 (a) foi possível observar que a banda representativa a Atapulgita,  $1188\text{ cm}^{-1}$  esta é relativa à ligação Si-O-Si, e as bandas  $879$  e  $1440\text{ cm}^{-1}$ , correspondem às ligações dos carbonatos,  $\text{CO}_3^{2-}$ , que está relacionado à impureza (caulita) Este resultado também foi confirmado na literatura por Santana (2012).

Uma vez que estas impurezas foram removidas após o tratamento ácido, este comportamento pode ser demonstrado por intermédio da na Figuras 22 (a) e (b), pois este resultado está em concordância com as análises de EDX. Evento análogo foi certificado por CHEN et al. (2007) e Santos (2013).

**Figura 22:** Espectro na região do infravermelho das argilas AC e ACI.

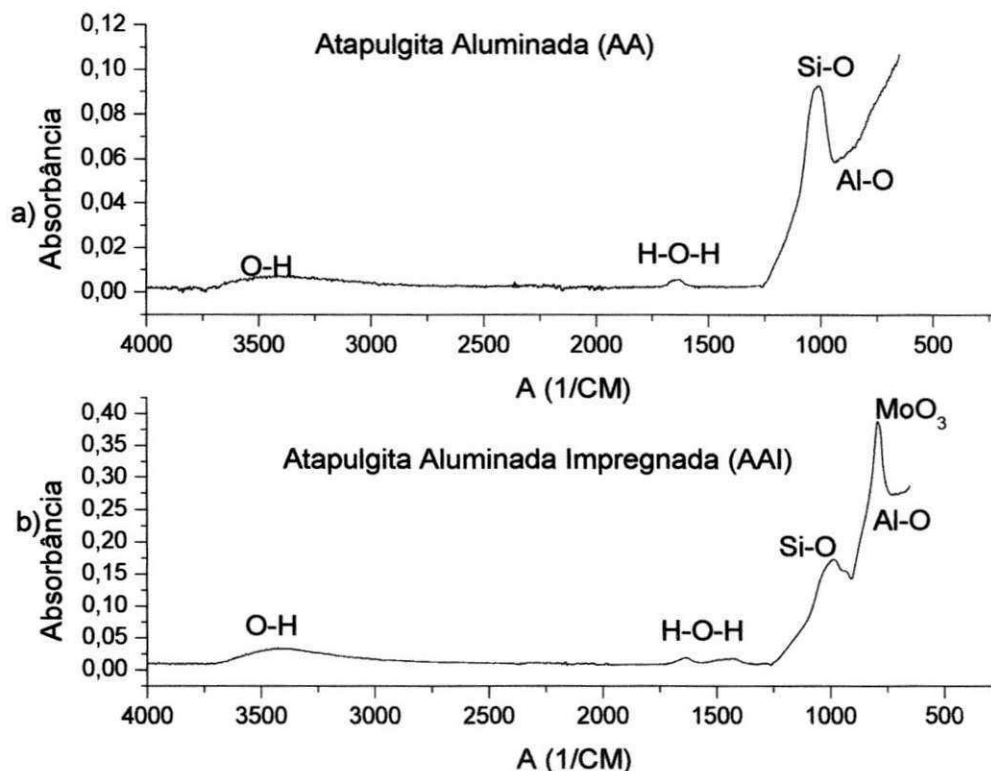


Analisando de modo geral os espectros da Figura 23 foi possível visualizar presença de hidroxilas (bandas entre  $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ ), água adsorvida (bandas entre



1600-1700  $\text{cm}^{-1}$ ), assim como as bandas referentes às ligações Si-O (900-1130  $\text{cm}^{-1}$ ) e das ligações Al-O (700-800  $\text{cm}^{-1}$ ), resultados semelhantes foram encontrados por Silva (2008) e Marinho (2012).

**Figura 23:** Espectro na região do infravermelho das argilas AA e AAI.



Observando as Figuras 21 (b), 22 (b), 23 (a) e (b) foi possível visualizar a deformação da banda OH, bem como, o desaparecimento das bandas H-O-H, observação semelhante foi relatada por Marinho, (2012) e Lima (2013) que por sua vez, são decorrentes aos tratamentos térmicos que as amostras foram submetidas. Segundo, Santos (2013), as amostras quando submetidas a temperaturas acima de 300° C, sofrem perda de água zeolítica nos poros e do grupo OH coordenado na estrutura da paligorquista.

Avaliando os espectros na região do infravermelho as Figuras 21 (b), 22 (b) e 23 (b) constatou-se a banda de vibração relativa a 800-1200  $\text{cm}^{-1}$  correspondendo ao surgimento da ligação Mo-O nas argilas impregnadas.

## **4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO BIODIESEL**

Foram realizadas sínteses do Biodiesel utilizando as amostras realizou-se após as caracterizações das amostras argilosas. Uma vez que o processo de síntese ocorreu por meio da reação de transesterificação e via etílica, realizado em três sistemas:

- Sistema 1- Reator batelada com pressão autógena,
- Sistema 2-Reator batelada de alta pressão e
- Sistema 3- Reator Parr.

### **4.2.1. Viscosidade cinemática e conversão em ésteres**

Dentre os parâmetros exigidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) foram selecionados a viscosidade cinemática devido a importância para os motores de ignição e a conversão em ésteres pela associação a eficiência do processo de transesterificação.

No anexo B são apresentadas os cromatogramas das amostras mais significativas.

### **4.2.2. Sistema 1- Reator batelada com pressão autógena**

A síntese do Biodiesel para o sistema 1 foi realizado em meio sem agitação e pressão autógena para os óleos soja e algodão.

Os dados representativos das Tabelas 6 e 7 condizem aos testes catalíticos por meio da via reacional de transesterificação etílica a partir da argila Atapulgita na forma natural e após tratamentos químicos com os óleos de soja e algodão.

**Tabela 6:** Caracterização do Biodiesel para óleo de soja.

<b>Óleo de Soja</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Viscosidade média (mm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Redução da viscosidade (%)</b>	<b>Conversão em éster (%)</b>
Óleo	34,28	---	---
PB*	32,23	5,98	3,30
AN	31,42	8,36	4,56
ANI	30,99	9,61	24,77
AC	31,49	8,15	5,09
ACI	18,14	47,07	55,02
AA	29,78	13,11	5,31
AAI	21,72	36,65	22,83

**Tabela 7:** Caracterização do Biodiesel para óleo de algodão.

<b>Óleo de algodão</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Viscosidade média (mm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Redução da viscosidade (%)</b>	<b>Conversão em éster (%)</b>
Óleo	36,13	----	----
PB*	34,10	5,61	3,98
AN	32,33	10,51	7,16
ANI	27,88	22,84	23,75
AC	29,94	17,13	3,55
ACI	15,84	56,15	52,47
AA	28,94	19,90	14,63
AAI	21,39	40,79	27,85

\*PB- Prova em Branco

Avaliando o parâmetro de conversão em éster, através das Tabelas 6 e 7, percebe-se que o suporte natural (AN), para ambos os óleos, não foi efetivo na produção do Biodiesel. Considerando que os resultados foram semelhantes obtidos na prova em Branco (PB), que representa amostra sem catalisador, ou seja, apenas com óleo e álcool. Desse modo, tal comportamento ratifica os dados literários de Rezende, (2006) e Silva,

(2008) no qual relata a pequena atividade catalítica dos argilominerais na forma natural quando comparado aos tratados quimicamente. Ademais, para as amostras AC e AA que foram submetidos a modificações químicas, observou-se uma conversão em éster consideravelmente baixa, entre 4,56 a 14,63 %, porém mais elevado que na sua forma natural (3,3%).

Todavia, para o suporte Atapulgita Ácida (AC), para os dois tipos de óleos apresentaram resultados de conversão em éster foram inesperados, devido à eficiência e aplicabilidade do tratamento químico para o argilomineral na produção do biodiesel, como reportados na literatura por Silva, (2008).

Para o suporte Atapulgita aluminada (AA), evidenciou-se que provavelmente a baixa conversão em éster está relacionada à ineficiência do tratamento químico, neste tipo de argila, como demonstrado nas análises de difração de raios X. Pode-se relacionar também esse comportamento a estrutura fibrosa que esta argila apresenta, diferindo da estrutura lamelar de argila como a bentonítica a que tem seu potencial catalítico aumentado quando submetido a processo de pilarização. Estudos de Marinho, (2012) discorrem sobre o efeito do processo de pilarização na argila bentonítica.

Avaliando os resultados obtidos para as amostras que foram submetidas a tratamentos químicos em conjunto com a impregnação do  $\text{MoO}_3$  (ANI, ACI e AAI), observou-se um maior teor de éster para o material argiloso ACI, com conversão de éster de 55,02 % e 52,47 % para os óleos soja e algodão, respectivamente. Visto que, o processo químico de acidificação pode favorecer o aumento da área superficial do material, e ocasionalmente, auxiliar a inserção do metal na estrutura. Desse modo, podendo influenciar na conversão em éster. Relatos semelhantes para amostras impregnadas foram observadas por Lima (2013) para o parâmetro de conversão em éster do catalisador Vermiculita ácida impregnada (VAI), obtendo valores de 44,43 % e 50,26 % para os óleos de soja e algodão, respectivamente.

Desse modo, ainda considerando as amostras naturais impregnadas do sistema 1 para os óleos de soja e algodão, observou-se uma conversão em éster de 24,77 % e 23,75% correspondente ao catalisador ANI. Porém, estudos de Lima (2013) e Marinho (2012) determinaram valores mais significativos para conversão em éster, respectivamente, na amostra VNI (Vermiculita Natural Impregnada) 51,51 e 51,75 %, e BI (Bentonítica Impregnada) 36,72 e 14,76 %, para os óleos de soja e algodão, respectivamente. Diante disso, constatou-se que o potencial catalítico ANI, para o



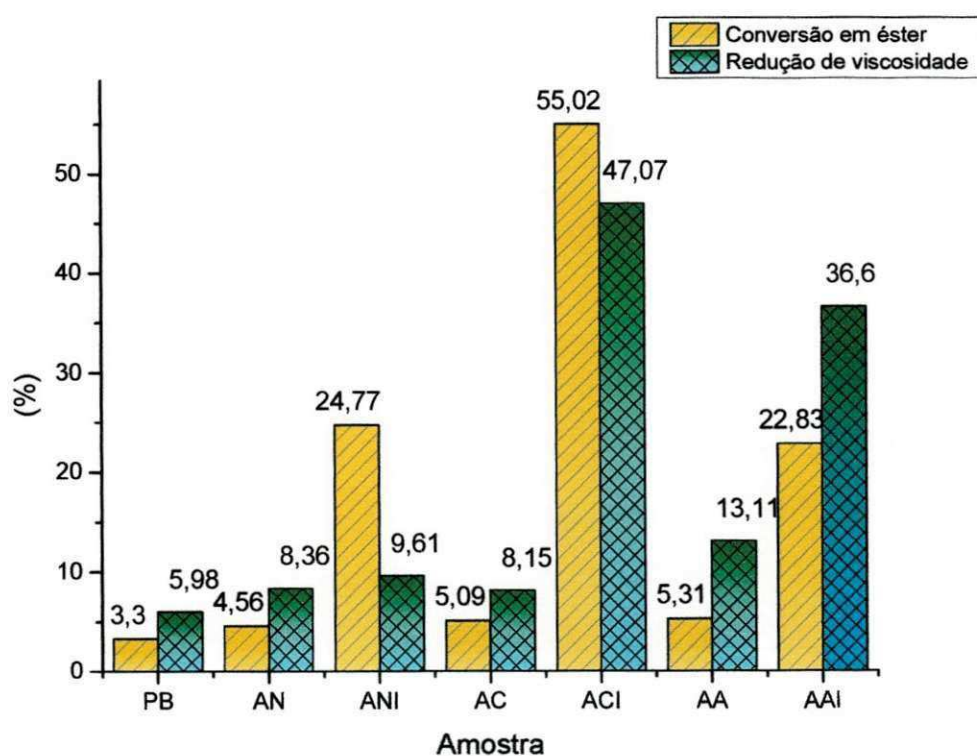
sistema 1, apresentou resultados menos significativos que os catalisadores VNI e BI. Por conseguinte, as amostras AAI apresentaram, aproximadamente, comportamento similar quando comparado com amostras VPI (Vermiculita Pilarizada Impregnada) e BPI (Bentonítica Pilarizada impregnada).

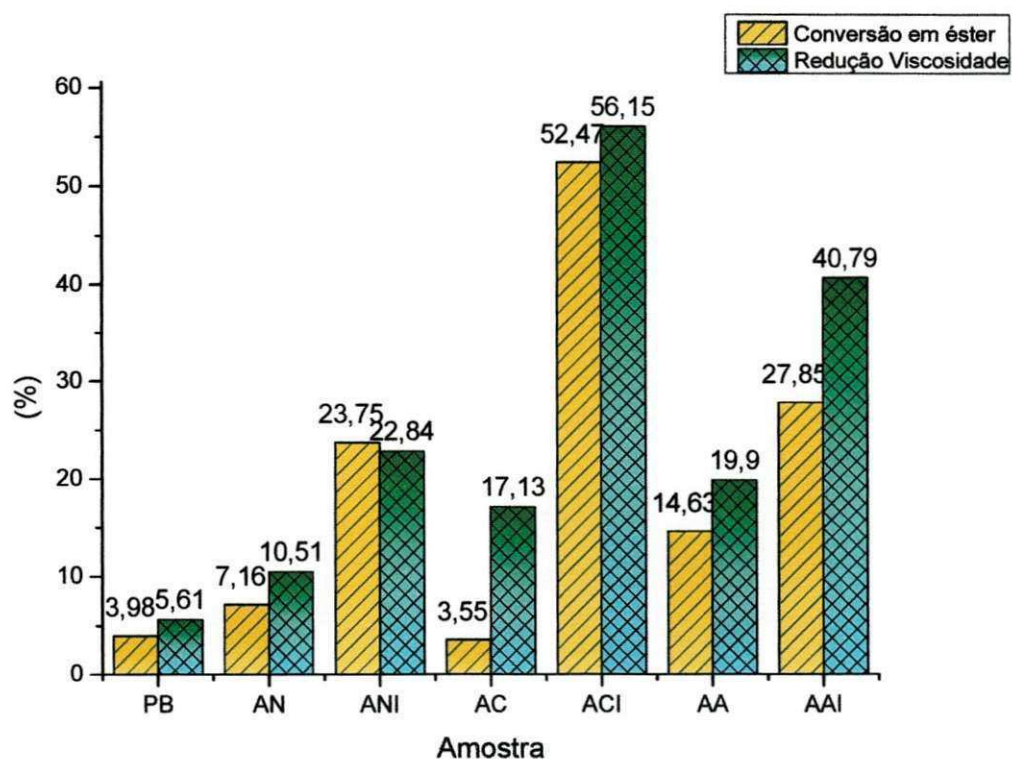
De modo geral, analisando as amostras impregnadas, ANI, ACI e AAI, demonstram valores mais significativos em redução de viscosidade e conversão em éster em relação aos suportes AN, AC e AA.

Com base nos resultados das Tabelas 6 e 7 observou-se que existe certa proporcionalidade entre a redução de viscosidade e conversão em éster, ou seja, quanto maior a redução de viscosidade, maior a conversão em éster, como está representado nas Figuras 24 e 25.

Assim, por meio dessa proporcionalidade pode-se prever a conversão em éster a partir das análises de redução de viscosidade.

**Figura 24:** Comparativo de parâmetros do sistema 1- Soja.



**Figura 25:** Comparativo de parâmetros do sistema 1- Algodão.

Posteriormente, as amostras foram avaliadas para um sistema com agitação e pressão controlada.

#### 4.2.3. Sistema 2 - Reator batelada de alta pressão

Neste sistema para síntese do Biodiesel, para os óleos soja e algodão, foi utilizado as variáveis operacionais de agitação a 660 rpm e pressão de 10 kg.f/cm<sup>2</sup>.

Os resultados de viscosidade cinemática e conversão em éster estão apresentados nas Tabelas 8 e 9.

**Tabela 8:** Caracterização do Biodiesel para óleo de soja.

Amostra	Óleo de Soja		
	Viscosidade média (mm <sup>2</sup> /s)	Redução da viscosidade (%)	Conversão em éster (%)
Óleo	34,28	---	---
PB*	31,41	8,36	3,74
AN	30,09	12,22	4,53
ANI	14,26	63,51	65,03
AC	28,29	17,47	15,95
ACI	10,53	69,27	74,97
AA	30,15	12,05	11,98
AAI	25,14	26,67	59,49

Avaliando as Tabelas 8 e 9 observou-se que o comportamento da prova em branco e da Atapulgita natural foram semelhantes, pois apresentam valores para viscosidade cinemática, redução de viscosidade e conversão em éster, para ambos os óleos.

**Tabela 9:** Caracterização do Biodiesel para óleo de algodão.

Amostra	Óleo de Algodão		
	Viscosidade média (mm <sup>2</sup> /s)	Redução da viscosidade (%)	Conversão em éster (%)
Óleo	36,13	---	---
PB*	33,78	10,98	4,69
AN	32,53	10,51	18,2
ANI	13,84	61,70	72,83
AC	31,06	14,04	13,67
ACI	14,51	64,70	76,37
AA	32,25	10,74	9,00
AAI	18,89	47,70	49,93

\*PB- Prova em Branco

Observando os dados para suporte AN com os materiais submetidos a tratamentos químicos, percebeu-se através do teor de conversão em éster que o potencial catalítico não foi promissor para síntese do Biodiesel para ambos os óleos, com valores de conversão próximo da prova em branco.

Ainda com base nas Tabelas 8 e 9, foi verificado para os suportes (AN, AC e AA), que o teor de conversão em éster, apresentou resultados inferiores a 20 %, porém para os catalisadores (ANI e ACI) foram observados valores superiores a 70 %. Este comportamento similar foi apresentado com o sistema 1. Estudos de Lima (2013) avaliou, no sistema 2, a amostra VNI (Vermiculita Natural Impregnada) como catalisador com maior potencial catalítico resultando na conversão em éster de 81,09 % e 79,71 % para óleo de soja e algodão, respectivamente.

Em continuidade ao estudo, foi observada para amostra AAI uma conversão em éster de 59,49 % para óleo de soja e 49,93 % para óleo de algodão. Resultados semelhantes foram encontrados na pesquisa realizada por Marinho, (2012) para amostra BPI (Bentogel – J Pilarizada Impregnada), onde foi observado para conversão em éster de 54,80 e 53,57 % para óleos de soja e algodão, respectivamente.

Com base nos dados de Lima (2103) e Marinho (2012), avaliou-se desempenho catalítico das amostras (ANI, ACI e AAI) para o sistema 2, que apresentaram valores aproximados ou de mesma grandeza para o parâmetros de conversão em éster, portanto, foi verificado que, possivelmente, ocorra uma similaridade no potencial do catalítico nos materiais argilosos quando condicionado nas mesmas especificações.

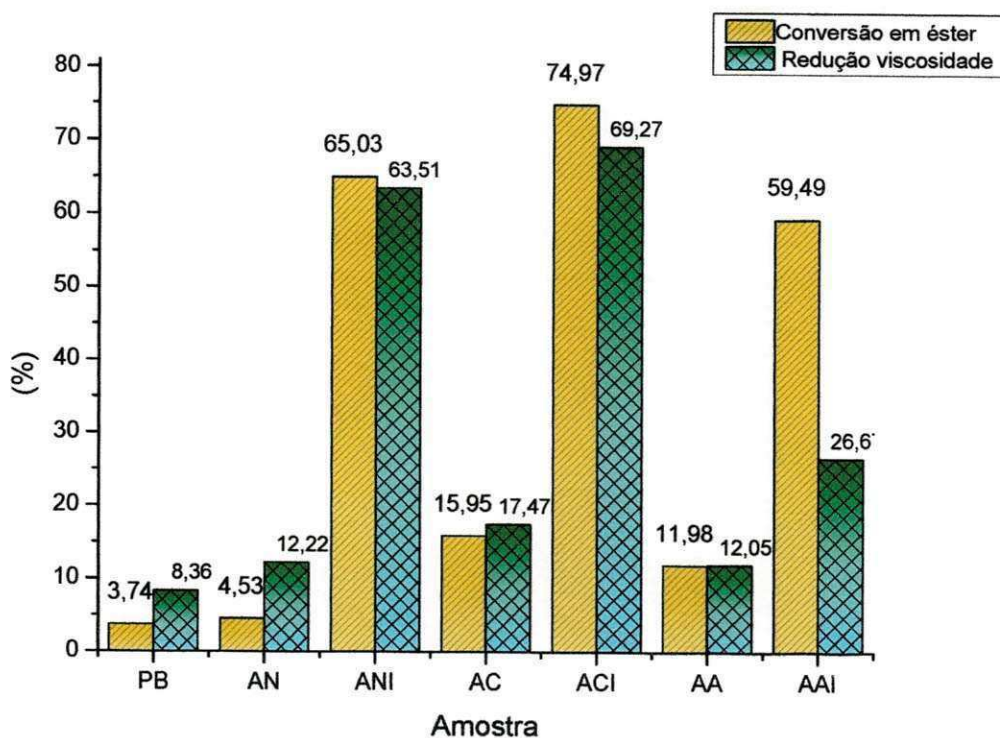
Analisando o parâmetro viscosidade cinemática, nas Tabelas 8 e 9, para os catalisadores ANI, ACI, e AAI constatou-se ocorreu uma menor viscosidade quando comparando as amostras AN, AC e AA.

Diante do exposto, avaliou-se que dentre todas as amostras subjugadas a tratamentos químicos, verificou-se que para síntese de biodiesel a amostra ACI obteve a melhor conversão em éster, bem como, a redução de viscosidade e menor viscosidade cinemática, independente do óleo.

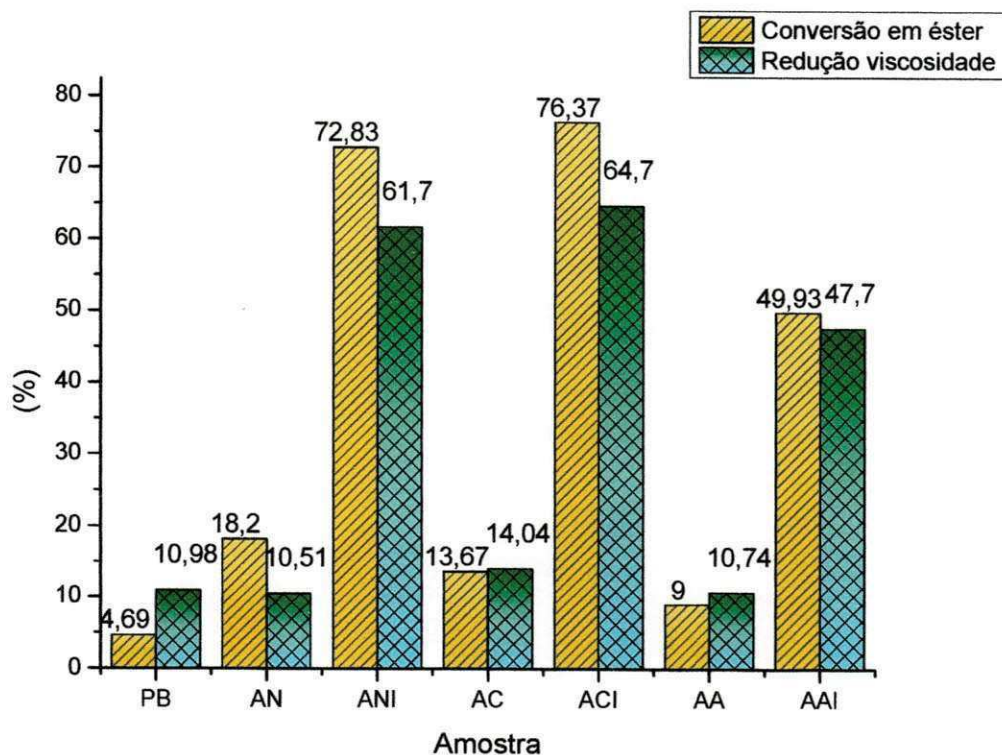
Do mesmo modo, visualiza-se através das Figuras 26 e 27 uma relação de proporcionalidade entre os atributos de a redução de viscosidade e conversão em éster.



**Figura 26:** Comparativo de parâmetros do sistema 2- Soja.



**Figura 27:** Comparativo de parâmetros do sistema 2- Algodão.



De modo geral, observou-se que para ambos os sistemas S1 e S2, as amostras impregnadas com óxido de molibdênio resultaram em conversões mais significativas para o teor de éster. Conseqüentemente, as amostras ANI, ACI e AAI foram submetidas ao Sistema 3 - Reator Parr.

#### 4.2.4. Sistema 3 - Reator Parr

Nesta etapa, o Biodiesel foi sintetizado em reator Parr, com agitação a 660 rpm e pressão a 23 kg.f/cm<sup>2</sup>. Os dados apresentados através da Tabela 10 constatarem sob aspecto de conversão em éster resultados superiores de 75%.

**Tabela 10:** Caracterização do Biodiesel para óleo de soja

<b>Óleo de Soja</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Viscosidade (mm<sup>2</sup>/s)</b>	<b>Redução da viscosidade (%)</b>	<b>Conversão em éster (%)</b>
ANI	10,68	68,85	77,6
ACI	7,75	77,38	82,09
AAI	8,42	75,43	76,31

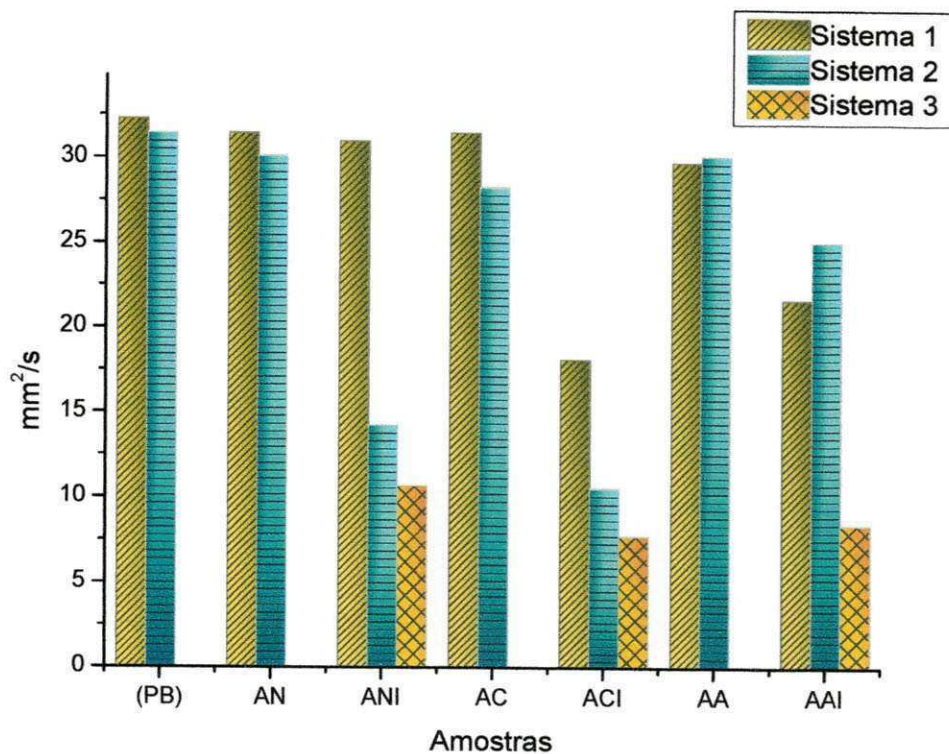
Para as amostras ANI e AAI, foram verificadas as conversões em éster apresentaram valores semelhantes.

Além, disso, observaram-se para amostra ACI, resultados mais significativos, em torno de 82% de teor de éster, estando bem próximas as especificações da ANP.

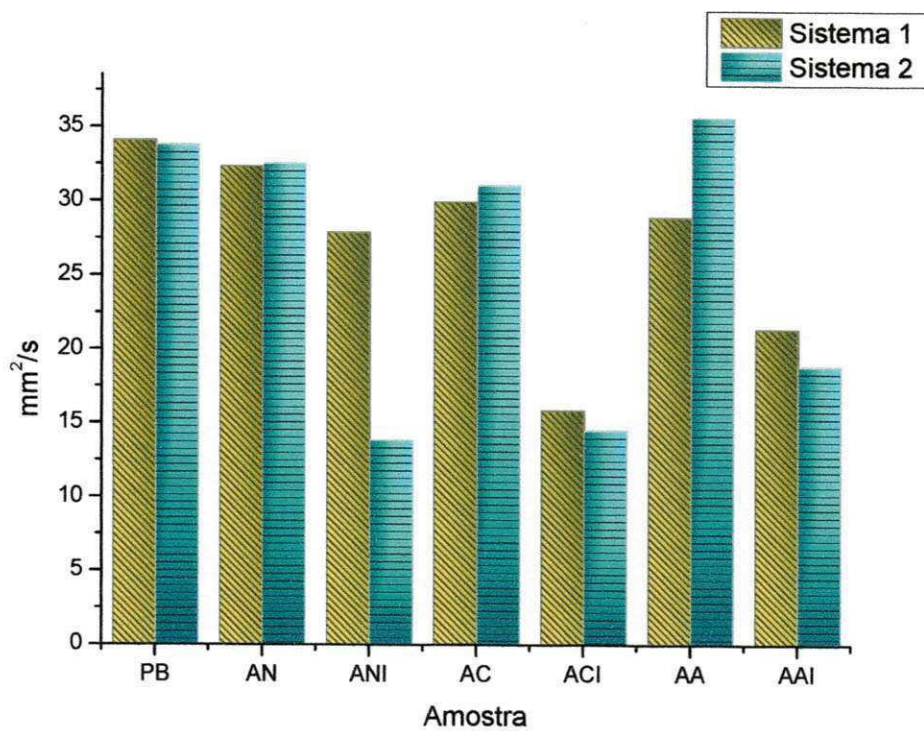
Averiguando as viscosidades na Tabela 10, constata-se que houve uma redução significativa para três amostras, valores menores de 11%.

Com base nos dados das Tabelas 6, 7, 8, 9 e 10 avaliou-se a influência da viscosidade cinemática para os sistemas reacionais Sistema 1, Sistema 2 e Sistema 3 através da Figuras 28 e 29.

**Figura 28:** Viscosidade Cinemática para os sistemas reacionais-Soja.



**Figura 29** Viscosidade Cinemática para os sistemas reacionais- Algodão.





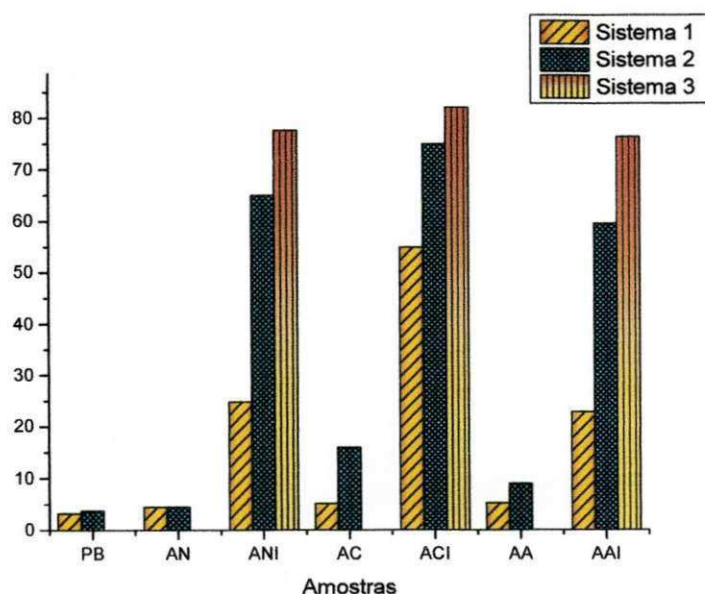
De um modo geral, foi possível visualizar através da Figura 28 a viscosidade das amostras obtidas com suportes de materiais argilosos naturais possuem comportamentos semelhantes a provas em branco, independente do sistema. Além disso, os maiores valores para viscosidades cinemáticas estão relacionadas ao sistema 1. No entanto, para o sistema 2 e 3 houve uma diminuição considerável da viscosidade cinemática. Este comportamento demonstra a relevância dos parâmetros da agitação e pressão no processo de obtenção do Biodiesel

Considerando a Figura 28 constatou-se que o sistema 3 demonstrou resultados inferiores para viscosidade em relação aos demais sistemas.

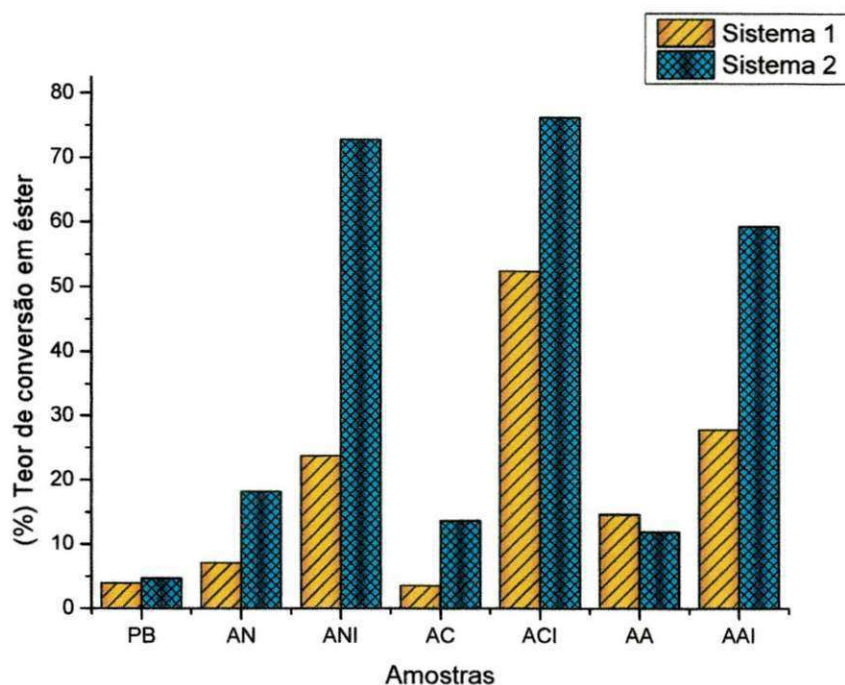
A partir das Figuras 28 e 29, observou-se que independente do óleo, os valores de viscosidade apresentaram comportamento semelhante para todas as amostras de catalisadores.

Outro parâmetro avaliado, com base nas Tabelas 6, 7, 8, 9 e 10 para síntese de biodiesel nos sistemas Sistema 1, Sistema 2 e Sistema 3, foi o teor de éster por meio das Figuras 30 e 31, onde foi possível observar a influência dos sistemas adotados para a conversão em éster, pode-se constatar que as amostras submetidas ao Sistema 1, obtiveram as menores conversões em éster, porém quando são condicionadas aos sistemas de agitação e altas pressões, Sistema 2 e Sistema 3, verificou um acréscimo no teor de conversão em éster significativo.

**Figura 300:** Influência dos sistemas reacionais na conversão em éster – Soja.





**Figura 31:** Influência dos sistemas reacionais na conversão em éster-Algodão.

Avaliando as Figuras 28 e 29 e Figuras 30 e 31 verificou que os suportes (AN, AC e AA), que geraram produtos com alta viscosidade cinemática e um baixo teor de éster que independente do sistema. Entretanto, as amostras submetidas processos químicos de impregnação (ANI, ACI e AAI) observaram-se os melhores resultados para viscosidade cinemática e teor de éster. Além disso, analisou-se para ambos os sistemas e óleos, o material argiloso ACI, demonstrou os melhores resultados para as demais matérias, com uma maior conversão de éster e menor viscosidade.

Diante do exposto, observou-se que as amostras que foram submetidas ao processo de impregnação do óxido de molibdênio (ANI, ACI e AAI) resultou em um melhor desempenho na reação de transesterificação e consequentemente, obtendo conversões em éster e viscosidade. Pesquisas de Marinho (2012) e Lima (2013) obtiveram o mesmo comportamento.

Porém, os testes catalíticos utilizando materiais argilosos com tratamentos químicos e na sua forma natural para obtenção do biodiesel, evidenciaram que o parâmetro de agitação nos sistemas reacionais influencia na viscosidade, bem como, teor de éster. Estudos de Silva, (2011a) avaliou agitação para processos de esterificação,

bem como, pesquisas de analisaram esta especificação Marinho, (2012) e Lima (2013) para reação de transesterificação.

Os resultados obtidos ainda não se encontram dentro do padrão estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que estabelece o valor da viscosidade cinemática entre 3,0 – 6,0 mm<sup>2</sup>/s e uma conversão de 96,8 % em relação ao teor de éster.

**Capítulo**

**V**

Capítulo V

## **5. CONCLUSÕES**

Por meio do desenvolvimento desta pesquisa resultou nas seguintes conclusões:

Argila Atapulgita demonstrou potencial catalítico quando submetida a tratamentos químicos;

Os processos de acidificação e inserção do metal no material argiloso foram efetivos e demonstraram aplicabilidade para reação de transesterificação;

O material argiloso quando submetido a dois tratamentos químicos com impregnação de molibdênio obtiveram maiores percentuais de teor de conversão de ésteres, em relação aos suportes. Desse modo, destaca-se a eficiência da amostra ACI, no qual, atingiu elevados teores de conversão de ésteres para todos os sistemas fixados pela pesquisa.

Para os sistemas reacionais utilizados:

O sistema 1, qualificado como estático, demonstrou a eficácia do sistema para reação de transesterificação;

As reações submetidas aos sistemas 2 e 3, os quais são caracterizados pela alta pressão, agitação e temperatura controlada, observou-se a influência destes fatores para a redução da viscosidade e o aumento do teor de conversão de ésteres;

Para o sistema 3 foram observados valores aproximado aos padrões da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para redução de viscosidade, como também, maiores teores de éster dentre os demais sistemas;

Logo, conclui-se que o sistema 3 obteve o melhor desempenho para conversão de éster, assim como, amostra argila ACI apresentou a melhor atividade catalítica.

### **5.1. PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS**

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

- Realizar um tratamento estatístico para avaliar os parâmetros como tempo de reação, temperatura e quantidade de catalisador;
- Estudar a influência da pressão e agitação na reação de transesterificação;
- Utilizar outros tipos de metais para impregnar a argila visando aumentar a eficácia na obtenção do biodiesel;
- Realizar o processo de esterificação utilizando argilas quimicamente tratadas.
- Estudar outros percentuais de impregnação do MoO sobre o suporte, para aperfeiçoar o processo
- Avaliar o processo de reutilização dos materiais argilosos quimicamente tratados nos sistemas S1, S2 e S3 sistemas com agitação;
- Analisar o melhor custo e benefício das oleaginosas, óleo de soja e algodão, bem como, dos sistemas reacionais escolhidos, para obtenção de biodiesel, por meio da reação de transesterificação na rota etílica;
- Estudar a maior conversão de ésteres nos sistemas reacionais utilizados e analisar o melhor custo x benefício dos sistemas escolhidos;
- Trabalhar com reações em séries com o objetivo de aumentar a conversão em éster e reduzir a viscosidade para os padrões estabelecidos pela ANP.



**Capítulo**

**VI**

**Referência**

[UFCC/BIBLIOTECA/BC]

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALVES, A. P. M, MANIÇOBA, E. G. L., BATISTA, L. M. B., ARAUJO, A. S, WANDERLEY, A. F., FONSECA, M.G., ALMEIDA, R. K. S. Influência da ativação ácida na estabilidade térmica da Vermiculita. IN: VIII Congresso Brasileiro e III Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria 01 a 04 de Abril de 2012, Campos do Jordão – SP – Brasil, 2012.

ARAÚJO, C. M, Ativação e desempenho da Atapulgita de Guadalupe – PI como adsorvente. Dissertação. UFPI, 2011.

AUGSBURGER, M. S., STRASSER, E., PERINO, E., MERCADER, R.C., PEDREGOSA, J.C. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite:Silicate with a channel structure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 59, n° 2, p. 175-180, 1998.

BALTAR, C. A. M., LUZ, A. B., OLIVEIRA, C.H., BALTAR, L.. Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Atapulgitas do Piauí. Em: *Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo*, Rio de Janeiro: CETEM, 1 ed, capítulo 5, 2004.

BARAÚNA. O. S. Argilas esmectíticas do nordeste brasileiro. *Anais do II Congresso Brasileiro de Engenharia Minas*, p.667-698,1993.

BARRER, R. M.; MACLEOD, D. M., “Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetraalkyl ammonium montmorillonites”, *Transactions of the Faraday Society*, vol.51, p.1290-1300, 1955.

BELTRÃO, N. de M. et. al. O cultivo sustentável da mamona no semi-áridobrasileiro. *Campina Grande: Embrapa Algodão*, p.22, 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. Vol.35, n.131, p. 7-16, setembro/2011.

BUENO, L. S. R. Estudo da influencia da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do Biodiesel. Dissertação em Eng. Mecânica, PUCPR, 2007.

BRADLEY, W.F. The structural scheme of attapulgitite. *American Mineralogist*, vol.25, nº6, pp. 405 - 410, 1940.

CAI, Y; XUE, J.; POLYA, D.A. A Fourier transform infrared spectroscopic study of Mg-rich, Mg-poor and acid leached palygorskites; *Spectrochimica Acta Part A*; 66, pp.282, 2007.

CARTONI, C. R. Avaliação de catalisadores alcalinos na produção de biodiesel metílico derivado do óleo de soja: análise técnica, econômica e ambiental. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

CARRERA, A. M. M.; VARAJÃO, A. F. D. C.; GONÇALVES, M. A.; STACHISSINI A. S.: Argilas Bentoníticas da Península de Santa Elena, Equador: Pilarização, Ativação ácida e seu uso como descolorante de Óleo de Soja. *Química Nova*, Vol. 32, No. 9, p.2287-2293, 2009.

CAVALCANTI, V. M. M.; BEZERRA, A. T. (Atapulgitite de Guadalupe-PI. *Revista de Geologia*, vol. 5, p. 99-114, 1992.

CHEN, H.; ZHAO, Y; WANG, A. Removal of Cu II from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*; vol.22, p. 346, 2007.

CHEN, H.; ZHAO,J.;ZHONG, A; Y, JING. Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*;vol. 22,n.1,p.143-150,out.2011

COELHO, A.; SANTOS, P. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*. vol. 30, p. 146-152, 2004.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. *Química Nova*, vol. 30, n. 5 , p. 1282 -1294, set./out. 2007

CONAB (Companhia nacional de abastecimento). Acompanhamento da safra brasileira. Grãos.Safra 2012/2013. Disponível em [www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br). Acessado em: out 2012.

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, vol. 1, 2005 .

COSTA, L. P.; KOVALESK, J. L.; ANDRADE JUNIOR, P. P.; COSTA, D. L.; MORSCHEL, E. L. Transferência de tecnologia na produção de biodiesel: alternativa para inclusão social e desenvolvimento regional no Estado do Paraná. *Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional, G&DR* • vol. 9, n. 1, p. 17-39, jan-mar/2013.

COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. *Química Nova*, vol. 23, n.4, p. 531-537, 2000.

DEDAVID, B.A; GOMES, C. I; MACHADO, G; *Microscopia Eletronica de Varredura: Aplicações e Preparação das amostras. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro,UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.*

DOMINGOS,A. K. Produção de biodiesel via catálise heterogênea. *Dissertação- Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFR,J, Rio de Janeiro, 2010.*

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

GALAN, E. Properties and applications of Palygorskite-Sepiolite Clays. *Clay Minerals*, vol 31, p 443 – 453, 1996.

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. *Quim. Nova*, vol. 35, No. 1, 41-44, 2012.

GONZALEZ, F. C. PESQUERA, C. BLANCO I. BENITO, S. MENDIOROZ, and J.A. PAJARES, Structural and Textural Evolution under Thermal Treatment of Natural and Acid-Activated Al-Rich and Mg-Rich Palygorskites. *Applied Clay Science*, 5, 23-36, 1990.

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

HADEN JUNIOR, W. L.; SCHWINT, I. A. Attapulgite its properties and applications. *Industrial and Engineering Chemistry*, Washington, vol.59, n.9, p.59-69, 1967.

KHAN, A. K. Research into biodiesel: kinetics catalyst developments. Queensland, Austrália, University of Queensland, Tese de Doutorado em Engenharia Química, 2002.

KHALIL, N. C. As tecnologias de produção de biodiesel. In: *O Futuro da Indústria: Biodiesel*. Brasília, p. 83-90, 2006.

KIKUCHI, E. e MATSUDA, T., Shape selective acid catalysis by pillared clays, *Catalysis Today*, vol.2, p.297-307, 1988.

KRAUSE, L. C. Desenvolvimento do Processo de Produção de Biodiesel de Origem Animal. 2008. f. 147 tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Porto Alegre, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2008.

KREKELER, M. S., GUGGENHEIM, S. Defects in microstructure in palygorskite-sepiolite minerals: A transmission electron microscopy (TEM) study. *Applied Clays Science*, vol. 39, n.1-2, p. 98-105, 2008.

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

LIMA, 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.

LOPES, B. C.; LIMA, J. C., SOUZA, A. T. Síntese contínua de biodiesel por transesterificação não catalítica de óleo de pinhão manso em etanol. *Revista Colloquium Exactarum*, vol. 4, n.1, p. 17 – 26, Jan-Jun. 2012,

LUZ, A. B., ALMEIDA, S. L. M. Atapulgita e Sepiolita. Em: LUZ, A. B. e LINS, F. A. F. (eds) Rochas e Minerais Industriais, cap. 9. Rio de Janeiro, Brasil, CETEM-MCT, 2008.

LUZ, A. B., ALMEIDA, S. L. M., RAMOS, L. T. S. Estudos Tecnológicos para Aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe - PI. Em: Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, CETEM, Seção Beneficiamento, nº 27, 1988.

MACEDO, G. A, MACEDO, J. A, Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento n.32,2004.

MALISKA, A. M.; Microscopia eletrônica de varredura e microanálise. UFSC, Santa Catarina, 2004.

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

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

MARQUES, R. C. M; SOUZA P. L, S Desenvolvimento sustentável e pensamento complexo – estudo de caso: o uso de Argilas como catalisadores. Quim. Nova, vol. 35, nº. 9, 1891-1894, 2012.

MORENO, E. L; RAJAGOPAL ,K. Desafios Da acidez na catálise em estado sólido. Quim. Nova, vol. 32, Nº. 2, 538-542, 2009.

MOURA, K.F. FARIAS, A.F.F. NASCIMENTO, J.D.S.S., VALENZUELA, M.G.S., SOUZA,A.G.,CUTRIM,A.A.,SANTOS,I.E.G.S. Argilas naturais e modificadas aplicadas como catalisadores na obtenção de biodiesel. in Anais do 5º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, Salvador, vol. 2,p. 1047,2012,

MURRAY, H.H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. Applied Clay Science, vol.17, p. 207-221, 2000.

NETO, J. P., ALMEIDA, S. L. M., CARVALHO, R. M. Atapulgita do Piauí para a Indústria Farmacêutica, vol. 64, Série Tecnologia Mineral, CETEM, 1993.

OLIVEIRA, R. S, Tratamento e caracterização de atapulgita visando seu uso em máscaras faciais e para reforço em compósitos com PVA. Dissertação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

OLIVEIRA, A. M. B, Paligorsquita como adsorvente para íons de metais de transição – estudos cinéticos e do equilíbrio. Tese de doutorado. UFPB, João Pessoa, 2011.

OLIVEIRA, C. H.; PINTO, A. C.; RIBEIRO, N. M.; Efeito de Microondas na Estrutura Cristalina e na Atividade Catalítica de Argilas, *Química Nova*, v. 31, No. 3, 562-568, 2008.

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

PERES, J. R. R. Oportunidades e Desafios para produção de Biodiesel no Brasil. In: Biodiesel Congress. Oportunidades de Exportação para Biodiesel e Biocombustíveis. Rio de Janeiro, 2005.

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

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 de Mestrado em Físico-Química Brasília, DF, UnB, p. 55, 2007.

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

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E.A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A.C. Cadeia do biodiesel da bancada à indústria: uma visão geral com prospecção de tarefas e oportunidades para P&D&I. *Quím. Nova*, vol.32, p. 793-808. 2009.

RAMOS, L. P. SILVA, F. R. MANGRICH, A. S. CORDEIRO, C. S, Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, vol. 3, Nº 5, 2011.

RASHID, U.; ANWAR, F.; MOSER, B. R.; KNOTHE, G. Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel. *Bioresource Technology*, vol. 99, nº. 17, p. 8175-8179, 2008.

REDDY, C. R. V.; OSHEL, R.; VERKADE, J. G.; *Energy and Fuel*, vol.20, p.1310 – 1314, 2006.

REZENDE, M. J. C.: Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2006

RHODES, C. N; BROWN, D. R. Catalytic activity of acid-treated montmorillonite in polar and non-polar reaction media. *Catalysis Letters*, vol. 24, nº. 3-4, p. 285-291, 1994.

RODRIGUES, M. G; PEREIRA, K. R. O; VALENZUELA DÍAZ, F. R. Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catalise. *Cerâmica*, nº52, p.260-263, 2006.

ROYO, J. Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro, 2010. Disponível em: - 06/10/12. [Http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21674&acao=Pacotes%20Tecnol%F3gicos](http://www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?id=21674&acao=Pacotes%20Tecnol%F3gicos).

SANTANA, G, C. Caracterização e viabilidade do uso de hidrogéis compósitos Poli (álcoolvinílico)/Atapulgita em sistema de liberação fármaco. Dissertação. UFS, 2012.

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

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

SILVA FILHO, J. B., Produção de Biodiesel Etílico de Óleos e Gorduras Residuais (OGR) em Reator Químico de Baixo Custo. Dissertação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SILVA, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO<sub>3</sub>, suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Tese (Doutorado em engenharia de processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2011a.

SILVA, A. A; Contribuição ao estudo das betonitas ao município de Boa Vista da Paraíba. Tese em Eng. Metalúrgica 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. D. S: Avaliação da eficiência de catalisador a base de argila na produção do biodiesel. Dissertação em Engenharia Química, UFCG. Paraíba, 2008.

SILVA, L. C. A: Obtenção e caracterização de nanocompósitos à base de polihidroxialcanoato/atapulgita. Dissertação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

SILVA, M. L. G., Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas. Dissertação. UFPI, 2011d.

SILVA, P. R. F. FREITAS, T.F.S., Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. *Ciência Rural*, vol38, nº.3, mai-jun, 2008.

SOUZA SANTOS, P. Tecnologia das Argilas. Edgard Blücher, vol.1, p. 340. São Paulo, 1975.

SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Ocorrência brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hormitas (paligorsquita – Atapulgita – sepiolita). *Cerâmica*, vol.30,nº 179, p. 319-336, 1984.

STOURDZÉ, Y.E. As argilas decorantes e sua ativação. Rio de Janeiro, Instituto Nacional de tecnologia-INT, 1941.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUESE, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Quím. Nova* vol.32, nº.3 São Paulo, 2009.

VIANA, F. C. Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

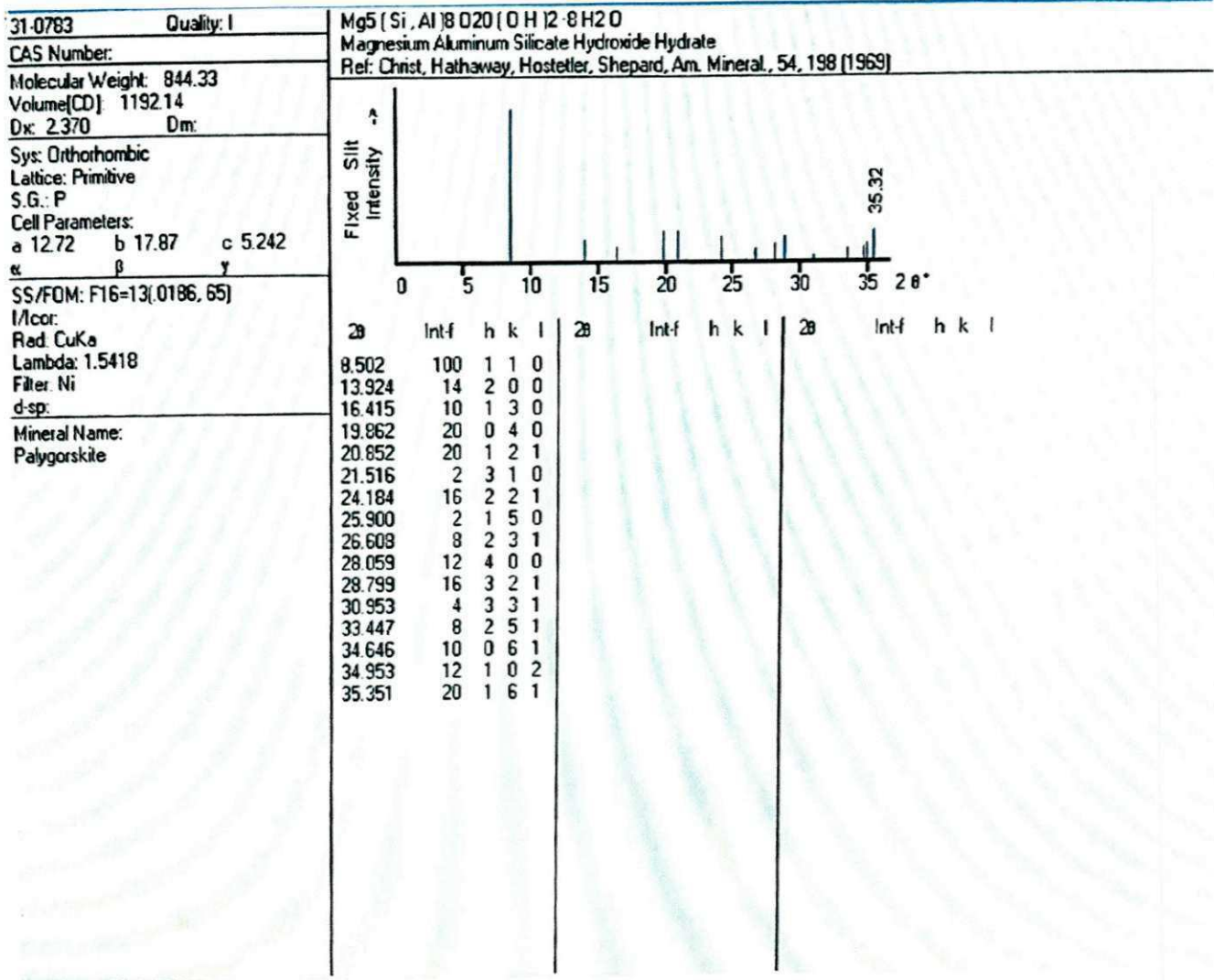
VIRTA, R. L. Mineral Industry Survey-Clay and Shale. 2003.

WISNIEWSKI JUNIOR, A. Caracterização de biodiesel e controle de qualidade. Universidade Federal de Sergipe. XI SAEQ- Semana Acadêmica de Eng. Química e Química Industrial. Notas de aula, 2010.



# **ANEXO A**

Espectros de difração de raios-X segundo a ficha JCPDS-ICCD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies-International Centre for diffraction data) 31-0783 para Atapulgita





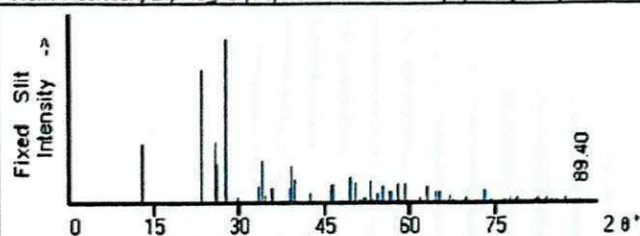




Espectros de difração de raios-X segundo a ficha JCPDS-ICCD (Joint Committee for Powder Diffraction Studies-International Centre for diffraction data) 89-5108 para MoO<sub>3</sub>

89-5108 Quality: C  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 143.94  
 Volume[CD]: 203.16  
 Dx: 4.706 Dm:  
 Sys: Orthorhombic  
 Lattice: Primitive  
 S.G.: Pbnm (62)  
 Cell Parameters:  
 a 3.962 b 13.85 c 3.701  
 α β γ  
 I/cor: 4.48  
 Rad: CuKα1  
 Lambda: 1.54060  
 Filter:  
 d-sp: calculated  
 ICSD #: 076365  
 Mineral Name:  
 Molybdate syn

MoO<sub>3</sub>  
 Molybdenum Oxide  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++  
 Ref: Andersson, G., Magneli, A., Acta Chem. Scand., 4, 793 (1950)



2θ	Int-I	h	k	l	2θ	Int-I	h	k	l	2θ	Int-I	h	k	l
12.768	355	0	2	0	53.224	15	2	4	0	71.734	1	3	1	0
23.333	817	1	1	0	54.110	49	2	2	1	72.059	6	2	7	1
25.699	367	0	4	0	55.134	100	1	1	2	72.425	2	2	8	0
25.885	233	1	2	0	56.322	67	2	3	1	72.818	75	2	3	2
27.299	999*	0	2	1	56.322	67	0	4	2	72.818	75	3	2	0
29.685	34	1	3	0	56.419	60	1	2	2	74.043	12	1	7	2
33.095	98	1	0	1	57.109	2	2	5	0	75.061	2	0	8	2
33.739	261	1	1	1	57.667	105	1	7	1	75.396	8	2	4	2
34.362	38	1	4	0	58.079	18	1	8	0	76.528	20	3	0	1
35.467	82	0	4	1	58.520	10	1	3	2	77.318	15	3	4	0
35.607	51	1	2	1	58.822	103	0	8	1	77.318	15	1	10	1
38.545	87	1	3	1	59.200	6	2	4	1	77.567	27	2	8	1
38.973	224	0	6	0	61.385	11	1	4	2	77.981	3	3	2	1
39.660	139	1	5	0	61.638	29	2	6	0	78.725	27	2	5	2
42.367	56	1	4	1	62.844	97	2	5	1	78.725	27	0	2	3
45.425	11	1	6	0	63.761	3	1	8	1	79.502	10	1	8	2
45.765	74	2	0	0	64.476	64	0	6	2	79.842	9	3	3	1
46.306	112	2	1	0	64.957	67	1	9	0	79.842	9	1	11	0
46.306	112	0	6	1	64.957	67	1	5	2	80.500	1	3	5	0
47.711	3	2	2	0	66.754	37	2	7	0	81.683	5	1	0	3
49.198	149	0	0	2	67.145	11	2	6	1	82.041	12	1	1	3
50.062	118	2	3	0	67.555	22	0	10	0	82.297	25	3	4	1
51.045	13	0	2	2	69.189	5	1	6	2	82.618	20	2	6	2
51.576	28	1	7	0	69.449	27	2	0	2	83.030	6	0	4	3
52.033	30	1	6	1	69.826	28	2	1	2	83.030	6	1	2	3
52.787	125	2	1	1	70.305	8	1	9	1	83.672	27	2	9	1
52.787	125	0	8	0	70.955	2	2	2	2	83.672	27	0	12	0

# **ANEXO B**

## Conversão em éster da amostra ACI para sistema Parr



Universidade Federal  
de Campina Grande

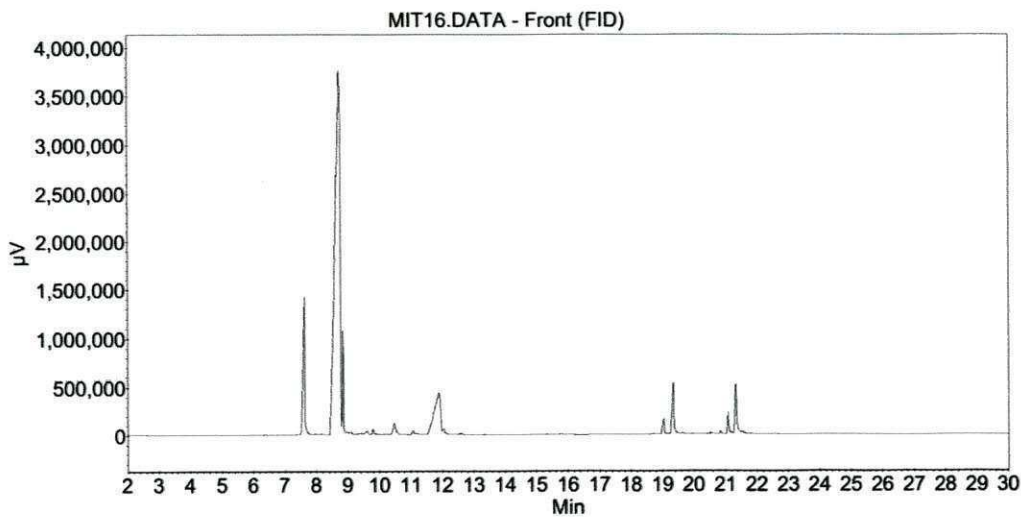
# LaBSMaC

Laboratório de Biocombustíveis e Síntese de Materiais Cerâmicos

### Cromatograma : MIT16

Sistema : 450-GC  
Método : TEOR DE ESTER  
Usuário : Erivaldo  
Observações: 50 mg /5mL de n-Hexano

Acquired : 2/27/2013 2:47:35 AM  
Processed : 2/27/2013 3:17:38 AM  
Printed : 2/27/2013 4:44:37 AM



### RESULTADOS

Name	Area [µV.Min]	Quantity [%]
ESTER	870527.7	82.09
MONOGLICERIDEOS	95294.7	8.39
DIGLICERIDEOS	52183.3	4.86
TRIGLICERIDEOS	49451.4	4.66
Total	1067457.1	100.00



