



Universidade Federal de Campina Grande

Centro de Ciências e Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos

Campus I – Campina Grande - Paraíba

***Novos catalisadores a base de argilas
para a produção do Biodiesel***

Adriana Almeida Silva

Campina Grande – PB

Dezembro - 2008

Universidade Federal de Campina Grande
Centro de Ciências e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de
Processos
Campus I – Campina Grande - Paraíba

Adriana Almeida Silva

NOVOS CATALISADORES A BASE DE
ARGILAS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Campina Grande – PB
Dezembro - 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S586n

2008 Silva, Adriana Almeida

Novos catalisadores a base de argilas para a produção de biodiesel /
Adriana Almeida Silva. - Campina Grande, 2008.

168 f. : il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de
Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Referências.

Orientadoras: Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho, Prof^ª.
Dr^ª. Marta Maria da Conceição.

1. Argila. 2. Biodiesel. 3. Catalisador. 4. Argila Esmectita. 5.
Transesterificação. I. Título.

CDU – 544.47:544.344(043)

NOVOS CATALISADORES A BASE DE ARGILAS PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Adriana Almeida Silva

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia de Processos.

Área de concentração: Operações e Processos

Orientadoras: Prof^a Dr^a Maria Wilma Nunes de Carvalho
Prof^a Dr^a Marta Maria da Conceição

Campina Grande – PB

Dezembro - 2008

A Deus pelo equilíbrio e força;

As pessoas que dão razão à minha existência:

meu pai , minha mãe, aos meus irmãos e

a todos os membros da minha família.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus, pelo equilíbrio, pelo amparo, pela saúde e principalmente pela capacitação que me deste para vencer todos os obstáculos. Obrigada Senhor, porque tu és fiel! Toda honra e toda glória seja dada a ti!

Em especial, aos meus queridos pais (Egídio e Miriam), meus amados irmãos (Adriano e Alisson), cunhadas (Danielle e Jamuna), meus avós (José Pedro e Inácia; José Egídio e Maria do Karmo), tios (as), primos (as) e Zilma que sempre acreditaram no meu potencial e por me estimularem sempre nos momentos mais difíceis. Agradeço, acima de tudo pelo amor, estímulo, paciência, apoio incondicional que todos vocês sempre me deram...Amo muito todos vocês!

Aos professores/orientadores Prof^a. Dra. Maria Wilma Nunes de Carvalho, Prof^a. Dra. Marta Maria da Conceição, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela orientação competente, espírito científico, pelo estímulo, pela amizade, compreensão, pelo incentivo, críticas construtivas, análise e revisão do texto, bem como, pelo apoio durante o desenvolvimento dessa tese e acima de tudo pela contribuição direta para o sucesso de minha carreira acadêmica.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande, pelo repasse de conhecimentos necessários para conclusão desta. Em especial aos professores Dr. Flávio Luiz Honorato da Silva e Dra. Líbia de Sousa Cavalcante que participaram como banca examinadora, em todas as etapas desta tese, agradeço a vocês pelas brilhantes considerações sugeridas para melhoria dessa tese.

A empresa BENTONISA - Bentonita do Nordeste S.A, agradeço por todos os recursos financeiros concedidos para desenvolvimento dessa tese. Em especial aos diretores Luiz Sálvio Galvão e Alexandre Dantas, por sempre acreditarem no meu potencial, e incentivarem a pesquisa no Brasil.

Aos estagiários do CPTECH/BENTONISA Edson, Robson, Glauco e em especial Robério e Petrucio, agradeço pela colaboração direta nos ensaios realizados nessa tese, pelo incentivo e apoio. Obrigada pela paciência e dedicação!

A UFCG - Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de poder cursar o Doutorado de Engenharia de Processos e pelo apoio para o desenvolvimento desta pesquisa

Aos Professores Dr. Antonio Gouveia de Souza e Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos pelas análises realizadas no laboratório LACOM / UFPB.

Ao Professor Dr. Donato Aranda e a todos que compõe a sua equipe pelas análises realizadas no laboratório de GreenTec da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ.

Aos Professores Francisco R Valenzuela-Diaz e Guillermo Cortez pelas análises realizadas no laboratório da EPUSP.

A todos meus colegas de pós-graduação e graduação da UFCG: Alfredina, Marina, Jaqueline, Railda, Kika, meus sinceros agradecimentos pela ajuda prestada nas mais diversas ocasiões, pela amizade e pelo companheirismo.

As minhas grandes e queridas amigas de todas as horas: Kaline e Andrezza agradeço pela fidelidade, eterna amizade, pelo companheirismo, pela dedicação, paciência, pelo incentivo e pela força . A amizade é algo raro, é um presente de Deus!

Aos pastores (Bezerra, Ana, Malu, Eneide e Roseane) da igreja INSEJEC (Igreja Nacional do Senhor Jesus Cristo). Em especial a Apóstola Rivanda e ao pastor Daniel agradeço pela cobertura espiritual, orações, intercessões e acima de tudo por me fazerem compreender que Deus é quem está no controle da minha vida e que tudo só ocorre quando ele quer e da forma que ele quer, por isso temos que aprender a confiar na sua soberania. Para mim hoje não há nada mais importante do está servindo ao Senhor de todo meu coração. Obrigada Senhor, porque tu colocaste essas pessoas tão abençoadas para cuidar de mim!

Às minhas queridas e amadas irmãs em Cristo: Mariana, Andezza, Ednir, Germana, Aline, Vanessa, Gesilândia, Josiane, Iara, Soraia, Eulália e Iragilda agradeço pelo amor e pelas orações. A Jacinta, Luciene, Zildete, Marta, agradeço pelas intercessões para a conclusão do mesmo.

Aos meus amigos: Allysson, Nivson, Weber, Sales, Guillermo, Givaldo e Antony, pelo apoio e pela verdadeira amizade.

A todos os meus amados alunos de reforço, que mesmo reclamando da minha falta de tempo para eles, devido as minhas inúmeras atividades, permaneceram sempre fieis e ao meu lado, incentivando, apoiando-me em todos os momentos difíceis e torcendo pela minha vitória.

A todos que de alguma forma contribuíram na execução desta tese.

“Tudo posso naquele que me fortalece...”

Filipenses 4:13

RESUMO

Nas últimas décadas uma quantidade substancial de pesquisas foi realizada a fim de encontrar novas fontes de energia renovável e sustentável para substituir o diesel de petróleo. Uma fonte alternativa promissora de energia é o biodiesel, que é um combustível renovável que pode ser produzido a partir dos óleos e gorduras animais/vegetais ou mesmo ácidos graxos reciclados da indústria de alimentos. Os catalisadores heterogêneos podem melhorar os métodos de síntese eliminando os custos adicionais associados aos catalisadores homogêneos e minimizando a produção de poluentes. As argilas ativadas têm atraído atenção como catalisadores para uma variedade de reações ácidas. O comportamento físico-químico dos minerais argilosos tem sido estudado devido a sua relação como adsorvente e/ou propriedades catalíticas. Diante do exposto verifica-se a necessidade de desenvolver estudos sobre a utilização de argilas como catalisador na produção do biodiesel, tornando-se, portanto, fundamental conhecer a estabilidade e propriedades do biodiesel produzido a partir desses catalisadores. Visando avaliar a eficiência das argilas como catalisadores no processo de transesterificação deste combustível, foram estudados nesse trabalho 27 tipos de argilas, fornecidas pela empresa BENTONISA- Bentonita do Nordeste S.A, para produção do biodiesel na rota etílica e metílica, utilizando óleo de soja. Inicialmente foi realizada uma pré-seleção das argilas, utilizando as análises de umidade e pH, onde foram escolhidos 15 tipos de amostras, as mesmas foram submetidas a ensaios nos sistemas reacionais S1 e S2 e utilizando as técnicas de cor do óleo (aspecto visual) e viscosidade, optou-se pelos dois melhores catalisadores argilosos (A23 e A24) a serem testados no sistema padrão para produção do biodiesel, denominado S3. Os catalisadores A23 e A24 foram caracterizados por : fluorescência de raios-X (FRX); difração de raios-X (DRX); espectroscopia de absorção no infravermelho (IV); microscopia eletrônica de varredura (MEV); energia dispersiva de raios-X (EDS) e área específica pelo método BET. O óleo de soja e o biodiesel formado foram caracterizados através das seguintes técnicas: composição química, umidade, acidez, densidade 20°C, glicerol total e viscosidade 40°C, teor de éster, teor de álcool e cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que é possível obter o biodiesel a partir de catalisadores argilosos.

Palavras-chave: Biodiesel; catalisadores; argilas.

ABSTRACT

In the last decades a substantial amount of research has been undertaken to find new sources of renewable and sustainable energy to replace Diesel. A promising alternative energy source is biodiesel, which is a renewable fuel produced from vegetable oils and animal fats or even from recycled fat from the food industry. Heterogeneous catalysts can improve the synthesis methods eliminating additional costs associated with the homogeneous catalysts and minimizing the production of pollutants. Activated clays have attracted attention as catalysts for a variety of acid reactions. The physical and chemical behavior of clay minerals has been studied because of their property as adsorbent and / or catalysts. Therefore the need to develop studies on the use of clays as a catalyst in the production of biodiesel, making it, therefore, necessary to know the stability and properties of biodiesel produced by these catalysts. To evaluate the efficiency of clays as catalysts in the transesterification process of this fuel, 27 types of clay supplied by the company BENTONISA- Bentonite Nordeste SA, were studied in this work. The biodiesel was produced on the ethyl and methyl route, using soybean oil as raw material. The initial pre-selection for the clays was carried out on moisture and pH analysis, whereby 15 samples were selected. These were submitted to the testing systems in the S1 and S2, using the techniques of oil color (visual aspect) and viscosity. The two best clay catalysts (A23 and A24) were chosen to be tested in the standard system for production of biodiesel called S3. The catalysts A23 and A24 were characterized by: FRX; XRD; IR, SEM, EDS and BET. The soybean oil and biodiesel were characterized by the following techniques: chemical composition, moisture, acidity, density 20°C, viscosity 40°C, total glycerol, ester content, alcohol content and gas chromatography. The results showed that it is possible to get biodiesel from clay catalysts.

Key-word: Biodiesel; catalysts; clay.

LISTA DE FIGURAS

Fig.2.1 Biodiesel valoriza a agricultura familiar	6
Fig.2.2 Pilares do Biodiesel	6
Fig.2.3 Fontes de biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras	7
Fig.2.4 Acúmulo de borras no interior do motor e depósito de carvão no bico injetor, observadas com o uso de óleo bruto de girassol	9
Fig.2.5 Exemplos de sementes que servem para produção do Biodiesel	10
Fig.2.6 Estrutura típica de um triglicerídeo	11
Fig.2.7 Estruturas do palmitato de metila (a), linolato de metila (b) e linoleato de metila (c)	13
Fig.2.8 Óleo de Soja	14
Fig.2.9 Ilustração dos Biocombustíveis	17
Fig.2.10 Ilustrações das concentrações do biodiesel	21
Fig.2.11 Cadeia produtiva do biodiesel	32
Fig.2.12 Pirólise de triglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais.	34
Fig.2.13 Mecanismo da esterificação	36
Fig.2.14 Modelo ilustrativo da reação geral de transesterificação	38
Fig.2.15 Mecanismo de transesterificação por catálise básica	40
Fig.2.16 Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por ácido	41
Fig.2.17 Fórmula estrutural da molécula da glicerina	45
Fig.2.18 Amostras da argila (a) na forma bruta e (b) na forma moída (#200)	60
Fig.2.19 Folhas tetraédricas (compostas de tetraedros individuais compartilhados por 3 ou 4 oxigênios)	62
Fig.2.20 Folhas de octaedros (compostas de octaedros individuais que compartilham lados compostos de oxigênio e ânions hidroxila, tendo geralmente Al, Mg, Fe ³⁺ e Fe ²⁺ como cátions).	63
Fig.2.21 Esquema da estrutura cristalina do argilomineral esmectítico	65
Fig.2.22 Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas	65
Fig.2.23 Mapa Geológico da região de bentonita, PB	67
Fig.2.24 Localização esquemática dos depósitos de argilas de Boa Vista	68

Fig.2.25 Argila em estado natural no pátio de uma empresa da PB de beneficiamento	70
Fig.2.26 Ocorrência geológica de argilas esmectíticas no Estado da PB	70
Fig.2.27 Tipos de isotermas (A) e histereses (B)	81
Fig.3.1 A empresa BENTONISA- Bentonita do Nordeste S.A.	82
Fig.3.2 Fluxograma demonstrando a seleção inicial das argilas	87
Fig.3.3 Fluxograma demonstrando a seleção final das argilas	88
Fig.3.4 Fluxogramas: (a) Reação de transesterificação; (b)Variação dos parâmetros da reação	91
Fig.3.5 Sistema S1, montado para produção do biodiesel	94
Fig.3.6 Separação de fases do biodiesel	94
Fig.3.7 Sistema S2	95
Fig.3.8 Separação de fases do biodiesel	96
Fig.3.9 Aquecimento do Biodiesel	97
Fig.3.10 Equipamento para a produção de biodiesel composto de: Reator PARR 4842, manômetro, agitador e sistema de aquecimento	98
Fig.4.1 Difratoograma de raios-X para argila A23	117
Fig.4.2 Difratoograma de raios-X para argila A24	118
Fig.4.3 Espectro de infravermelho da argila A23	122
Fig.4.4 Espectro de infravermelho da argila A24	122
Fig.4.5 Micrografia obtida por MEV da argila A 23	123
Fig.4.6 Micrografia obtida por MEV da argila A24	124
Fig.4.7 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva da argila A23	125
Fig.4.8 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva da argila A24	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns	12
Tabela 2.2 Composição de ácidos graxos do óleo de soja	15
Tabela 2.3 Composição de ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja, via rota etílica	22
Tabela 2.4 Composição de ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja, via rota metílica	23
Tabela 2.5 Controle de qualidade do biodiesel	30
Tabela 2.6 Especificações do Biodiesel B100	31
Tabela 2.7 Principais culturas para produzir biodiesel	33
Tabela 2.8 Empresas beneficiadoras de esmectitas na Paraíba	69
Tabela 3.1 Argilas “in natura”, ou seja, sem tratamento	84
Tabela 3.2 Argilas sódicas	85
Tabela 3.3 Argilas ácidas	85
Tabela 3.4 Argilas tratadas termicamente	86
Tabela 3.5 Composições empregadas no desenvolvimento desta pesquisa	90
Tabela 3.6 Novas composições obtidas com óleo de soja e sistema S3	92
Tabela 4.1 Resultados das análises de teor de umidade e pH	107
Tabela 4.2 Resultados para as composições F1-F15, ilustrando o aspecto visual da cor do óleo obtidos através da utilização do sistema S1 e S2	110
Tabela 4.3 Referente às viscosidades dinâmicas das amostras no sistema S1 e S2	115
Tabela 4.4 Composição química das argilas A 23 e A24	120
Tabela 4.5 Características texturais dos catalisadores argilosos	127
Tabela 4.6 Composição de ácidos graxos do óleo de soja	128
Tabela 4.7 Características físico-químicas do óleo de soja	129
Tabela 4.8 Composição de ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja, via rota etílica e metílica	131
Tabela 4.9 Caracterização físico-química do biodiesel etílico e metílico	134

SUMÁRIO

CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.0 Introdução	1
1.1 Objetivo geral	3
1.2 Objetivos específicos	3
1.3 Organização do trabalho	4
CAPITULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.0. Revisão bibliográfica	5
2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS	5
2.2 ÓLEOS E GORDURAS	8
2.2.1 Óleos vegetais “ <i>in natura</i> ” como fonte alternativa de combustível	8
2.2.2 Óleos vegetais como fonte alternativa de combustível	10
2.2.3 O óleo de soja	14
2.3 O BIODIESEL	16
2.3.1 Definição do biodiesel	16
2.3.2 Histórico do biodiesel	18
2.3.3 Composição do biodiesel	21
2.3.4 Importância do biodiesel	23
2.3.5 Vantagens do biodiesel	24
2.3.6 Desvantagem do biodiesel	28
2.3.7 Especificações do biodiesel	28
2.3.8 Cadeia produtiva do biodiesel	32
2.3.9 Métodos de produção do biodiesel	32
2.3.9.1 Pirólise ou craqueamento térmico	34
2.3.9.2 Microemulsões	35
2.3.9.3 Esterificação	36
2.3.9.4 Transesterificação	37
2.3.9.4.1 Efeitos que influenciam a reação transesterificação	43
2.3.10 Glicerina	45

2.3.11	Armazenamento do biodiesel	46
2.3.12	O cenário do biodiesel	48
2.3.13	O biodiesel no mundo	51
2.3.14	O biodiesel no Brasil	51
2.3.15	Perspectivas do biodiesel no Brasil	53
2.4	CATALISADORES	54
2.4.1	Definição	54
2.4.2	Histórico da catálise	55
2.4.3	Classificação das reações catalíticas	55
2.4.4	Aplicações industriais dos catalisadores	56
2.4.5	Catalisadores para obtenção do biodiesel	58
2.4.5.1	Utilização de catalisadores homogêneos para obtenção do biodiesel	58
2.4.5.2	Utilização de catalisadores heterogêneos para obtenção do biodiesel	59
2.5	ARGILAS	59
2.5.1	Definição	59
2.5.2	Argilominerais	61
2.5.3	Argilas esmectíticas	64
2.5.3.1	Importância dos cátions trocáveis nas argilas esmectíticas	66
2.5.3.2	Ocorrências das argilas esmectíticas	69
2.5.4	Campos industriais das argilas	71
2.5.5	Importância das propriedades das argilas para aplicação industrial	72
2.5.6	Argila na catálise	73
2.5.7	Estudo sobre argilas na produção de biodiesel	75
2.5.8	Caracterizações físico-químicas das argilas	75
2.5.8.1	Fluorescência de raios-X (FRX)	75
2.5.8.2	Difração de raios-X(DRX)	76
2.5.8.3	Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	78
2.5.8.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)	79
2.5.8.5	Adsorção de nitrogênio (BET)	79

CAPITULO 3 – MATERIAIS E METODOS	82
3.0 Materiais e métodos	82
3.1 A EMPRESA FORNECEDORAS DE ARGILAS	82
3.2 MATERIAIS	83
3.2.1 Materiais argilosos	83
3.2.2 Reagentes	86
3.3 METODOLOGIA	86
3.3.1 ETAPA 1 – Seleção das matérias-primas	87
3.3.1.1 Seleção das argilas	87
3.3.1.1.1 Fase1: Seleção inicial das argilas	87
3.3.1.1.2 Fase1: Seleção final das argilas	88
3.3.1.2 Seleção do óleo vegetal	89
3.3.2 ETAPA 2 – Composição iniciais estudadas	89
3.3.2.1 Composição iniciais estudadas	89
3.3.2.2 Otimização das composições	90
3.3.3 ETAPA 3 – Sistemas para preparação do biodiesel	92
3.3.4 ETAPA 4 – Caracterização das amostras de argilas selecionadas	99
3.3.4.1 FRX – Fluorescência de raios-X	99
3.3.4.2 DRX – Difração de raios-X	99
3.3.4.3 IV – Espectroscopia na região do infra-vermelho	100
3.3.4.4 MEV – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) / Espectroscopia por energia dispersa (EDS)	100
3.3.4.5 BET –Análise textual	101
3.3.5 ETAPA 5 – Caracterização do óleo de soja e do biodiesel	101
3.3.5.1 Umidade a 85°C	102
3.3.5.2 Acidez	102
3.3.5.3 Viscosidade cinemática e dinâmica	103
3.3.5.4 Cromatografia gasosa	104
3.3.5.5 Cor do óleo	105
CAPITULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	106

4.1 PARTE 1: Seleção das argilas	106
4.2 PARTE 2: Análise dos sistemas S1 e S2 e escolha das melhores composições	109
4.2.1 Cor do óleo	109
4.2.2 Viscosidade	114
4.3 PARTE 3: Caracterização dos catalisadores selecionados	116
4.3.1 Difrátogramas de raios-X	117
4.3.2 Fluorescência de raios-X	119
4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho	121
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura	123
4.3.5 Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva	125
4.3.6 Caracterização Textural (BET)	126
4.4 PARTE 4: Produção e caracterização do biodiesel utilizando o sistema S3	128
4.4.1 Caracterização do óleo de soja	128
4.4.1.1 Composição química do óleo de soja	128
4.4.1.2 Características físico-químicas do óleo de soja	129
4.4.2 Caracterização do biodiesel etílico e metílico	130
4.4.2.1 Composição química do biodiesel	130
4.4.2.2 Características físico-químicas do biodiesel	133
CONCLUSÕES	141
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	142
REFERÊNCIAS	143
ANEXOS	154

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a situação energética mundial vem sendo agravada por sérios problemas ambientais, visto que a maior parte de toda a energia consumida no mundo provém de fontes fósseis (do petróleo e seus derivados, do carvão e do gás natural), além disso, se continuarem com o consumo atual, essas fontes estarão limitadas com previsão de esgotamento. O maior vilão é o combustível diesel, que é queimado pelas usinas termoelétricas dos países desenvolvidos, pelos caminhões e navios do mundo inteiro [FAGUNDES, 2006].

Diversos estudos sobre o emprego de fontes renováveis têm-se intensificado, devido às crises energéticas e o superaquecimento global do planeta Terra. Através desses estudos estão sendo desenvolvidos combustíveis não poluentes a base de biomassa na produção de biodiesel, tendo como proposta básica à transformação de matéria-prima renovável em combustíveis alternativos aos clássicos combustíveis derivados de petróleo, com baixo custo de produção e, sobretudo, de menor impacto ambiental [FERRARI, OLIVEIRA e SACBIO, 2005].

Nesse contexto, os óleos vegetais aparecem como alternativa viável frente ao diesel utilizado em motores de ignição por compressão. Os óleos mais empregados como matérias-primas na produção do diesel vegetal (biodiesel), são: óleos vegetais (soja, babaçu, amendoim, algodão, oiticica, pinhão manso, girassol, dendê, mamona, canola, milho, pequi, etc), gorduras animais (sebo bovino e óleos de peixes), óleos e gorduras residuais (esgotos municipais, águas residuais de processos de certas indústrias) [KOUTROUBRAS, PAPAKOSTA e DOITSINIS, 1999]. Logo, a utilização de biodiesel como combustível tem se apresentado como uma alternativa promissora no mundo inteiro [REZENDE, *et. al.*, 2005].

No Brasil, os estudos sobre combustíveis alternativos iniciaram na década de 70, com a experiência do Proálcool, o qual foi implementado devido ao choque do petróleo e a idéia de utilizar no Brasil o biodiesel, surgiu na Universidade Estadual do Ceará, na década de 70 [PLÁ, 2002]. A utilização do biodiesel como

combustível na matriz energética brasileira representa uma grande contribuição tecnológica para o país, porque além de reduzir a dependência em relação a utilização do petróleo é uma forma de fortalecer o agronegócio. O biocombustível cria um novo mercado para óleos vegetais, servindo como suporte as políticas governamentais na área social e ambiental.

O biodiesel foi definido pela “National Biodiesel Board” em 1998 como sendo um derivado mono-alquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, obtidos principalmente a partir da transesterificação de óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores de ciclo diesel) [RAMOS, 1999]. A reação de transesterificação é conduzida na presença de um álcool de cadeia pequena e de um catalisador adequado. Pode ser catalisada por um ácido ou base, usando processo catalítico homogêneo ou heterogêneo. A reação empregada industrialmente utiliza comumente hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. Estes catalisadores possuem custo relativamente baixo e fornecem alto nível de conversão em pouco tempo. Por outro lado, a sua utilização na transesterificação de óleos vegetais produz emulsão, em virtude da neutralização dos ácidos graxos livres e da saponificação do triacilglicerídeo. A formação de emulsão consome parte do catalisador, diminui o rendimento em biodiesel, o que dificulta etapas de separação e purificação do biocombustível conforme relatado por Rezende (2005). A remoção destes catalisadores é tecnicamente difícil e traz um custo extra ao produto final. Adicionalmente, a inabilidade para reciclagem e geração de grande quantidade de resíduo torna o uso de catalisadores tradicionais cada vez menos favoráveis.

Com o objetivo de minimizar problemas associados ao processo homogêneo convencional, estudos têm sido realizados empregando sistemas catalíticos heterogêneos para produção de biodiesel. Estes catalisadores simplificam e economizam as etapas de tratamento do produto, podendo ser facilmente separados do sistema por filtração e podem ser reutilizados. Dentre os catalisadores reportados na literatura, estão incluídas: enzimas, zeólitas, resinas de troca iônica, argilas, entre outros [RAMOS, 1999].

As argilas ativadas têm atraído atenção como catalisadores para uma variedade de reações ácidas. O comportamento físico-químico dos minerais argilosos tem sido estudado devido à sua relação com adsorvente e/ou

propriedades catalíticas. Este comportamento é governado pela extensão e natureza da superfície externa, que pode ser modificada por tratamentos químicos e térmicos, os quais aumentam a atividade catalítica e adsorvente de minerais argilosos, mas tratamentos muito fortes diminuem esta atividade. Assim, é importante compreender como se modificam as propriedades texturais, bem como as propriedades de superfície sob diferentes condições de ativação das argilas. As propriedades estruturais destes materiais podem ser modificadas por métodos de ativação para produzir catalisadores com alta acidez, alta área específica, alta porosidade e termicamente estáveis. A ativação ácida de minerais argilosos é um dos métodos propostos mais efetivos para produzir materiais ativos para adsorção e catálise.

Diante do exposto verifica-se a necessidade que se desenvolvam estudos sobre a utilização de argilas como catalisador na produção do biodiesel, tornando-se, portanto fundamental conhecer a estabilidade do processo e as propriedades do biodiesel produzido a partir desses catalisadores.

1.1 OBJETIVO GERAL

O trabalho teve como objetivo geral avaliar a eficiência de argilas como catalisadores na produção de biodiesel via rota etílica e metílica.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Selecionar amostras de argilas que serão testadas como catalisadores na produção do biodiesel;
- Realizar a caracterização físico-química dos diversos tipos de argilas;
- Utilizar um tipo de óleo vegetal a ser transesterificado utilizando argilas como catalisadores;
- Realizar a caracterização físico-química do óleo vegetal a ser transesterificado com argilas;
- Montar sistemas em escala de laboratório para produção do biodiesel utilizando a rota heterogênea;

- Realizar a caracterização físico-química do biodiesel produzidos em laboratório.

1.3 – ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está organizado em 4 capítulos.

No Capítulo 1 é apresentada a introdução, descrevendo a justificativa para a realização desta pesquisa, bem como, os seus objetivos geral e específicos, além da organização do trabalho descrevendo o conteúdo dos seus diversos capítulos.

No Capítulo 2 encontra-se a revisão da literatura sobre os temas relevantes para a pesquisa em questão (argilas e biodiesel).

No Capítulo 3 estão descritos os materiais e a metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados, onde estão descritos quais foram os parâmetros para escolha dos materiais argilosos utilizados nessa tese (caracterização), bem como parâmetros para escolha do sistema para produção do biodiesel utilizando argilas como catalisadores.

Logo em seguida, encontram-se apresentadas as conclusões da pesquisa, onde são destacados os resultados mais relevantes confrontando-os com os objetivos propostos e os resultados alcançados, seguido das sugestões para trabalhos futuros, do cronograma de trabalho e das referências bibliográficas.

Capítulo 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.0. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

A maior parte de toda energia consumida no mundo deriva do petróleo, do carvão e do gás natural, que correspondem a, aproximadamente, 80% de toda energia primária consumida. Essas fontes, além de serem limitadas e com previsão de esgotamento futuro, provocam sérios efeitos negativos ao meio ambiente, intensificando, assim, a busca por fontes de energias renováveis. As energias provenientes de fontes renováveis são hoje uma alternativa promissora frente às energias oriundas de fontes fósseis, por permitirem um fornecimento de energia sustentável, um menor impacto ambiental (menor quantidade de enxofre e nitrogênio) e uma redução na dependência de combustíveis fósseis [GALVÃO, 2007].

A presença de fontes renováveis na matriz energética do Brasil é bastante significativa, principalmente a hidroeletricidade e a biomassa, onde essa última representa a principal alternativa de substituição frente ao petróleo. A biomassa tem atraído muita atenção nestas últimas décadas por se tratar de uma fonte de energia renovável e por seu uso sustentado não provocar danos ao meio ambiente. Dentre as fontes de biomassa consideradas adequadas e disponíveis para a consolidação de programas de energia renovável, os óleos vegetais têm sido priorizados por representarem alternativa para a geração descentralizada de energia, atuando como forte apoio à agricultura familiar, criando melhores condições de vida (infra-estrutura) em regiões carentes, valorizando potencialidades regionais e oferecendo alternativas aos problemas econômicos e sócio-ambientais de difícil solução (Figuras 2.1 e 2.2).



Figura 2.1- Biodiesel valoriza a agricultura familiar.

Fonte: Silva, (2008).

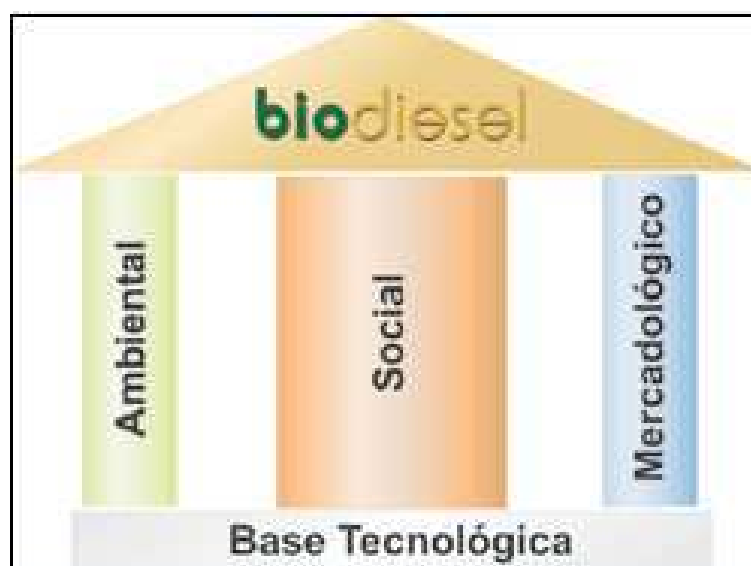


Figura 2.2- Pilares do Biodiesel.

Fonte: Silva, (2008).

A conversão de biomassa em energia envolve, basicamente, dois processos tecnológicos: termoquímico e bioquímico/biológico. A conversão termoquímica envolve os processos de combustão, pirólise, gaseificação e

liquefação, enquanto que a biológica relaciona os processos de digestão (produção de bio-gás, mistura de metano e dióxido de carbono) e fermentação (produção de etanol). O Brasil, pela sua grandiosa extensão territorial e pelas vantajosas condições de clima e solo, é o país que oferece como poucos no mundo, para a exploração da biomassa com fins alimentícios, químicos e energéticos. No caso do biodiesel, têm-se oleaginosas que são matérias-primas de superior qualidade para a obtenção do produto, a exemplo da mamona, dendê, soja, babaçu, girassol, entre outras espécies da flora nacional, conforme distribuído na Figura 2.3. A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos [GALVÃO, 2007].

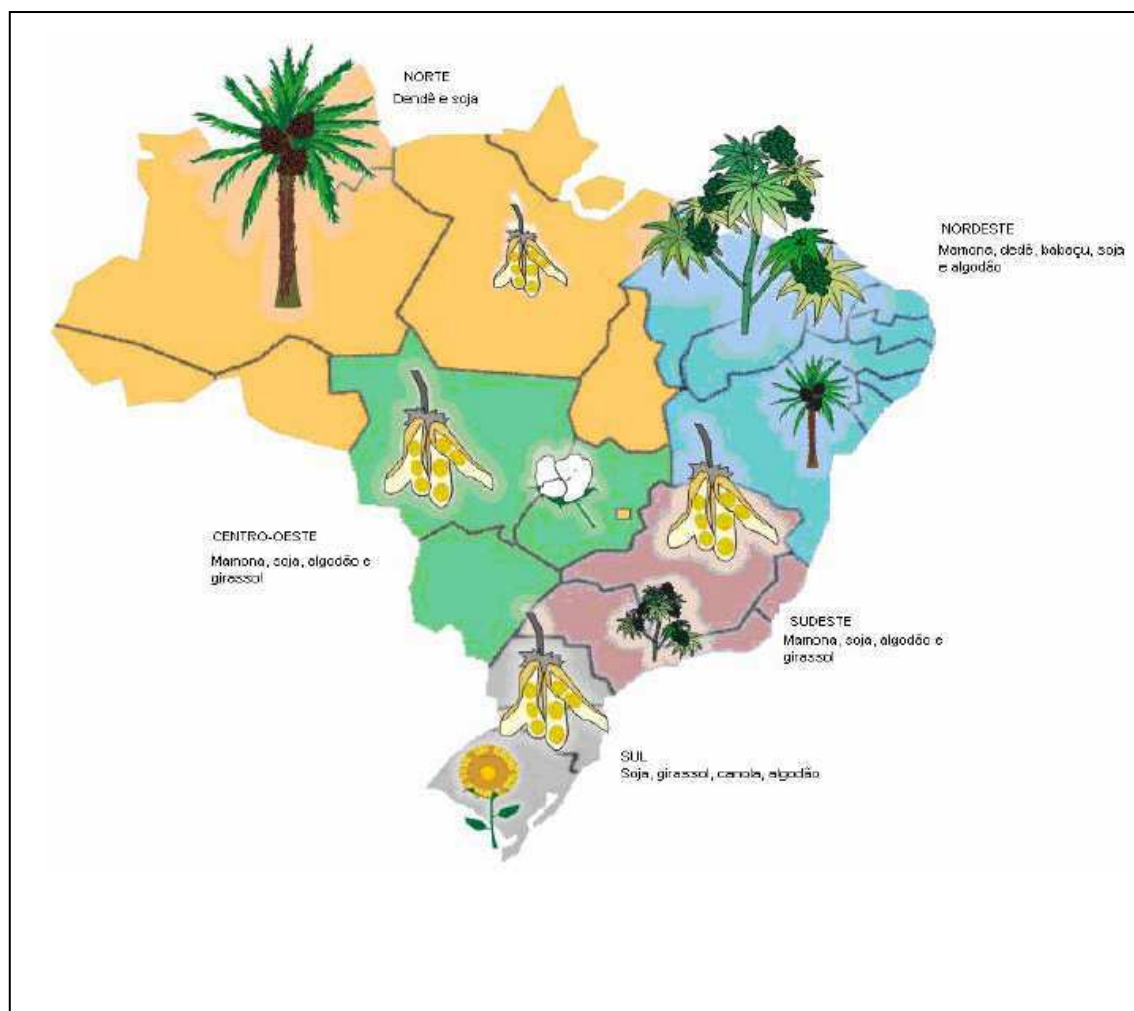


Figura 2.3- Fontes de biodiesel de acordo com as várias regiões brasileiras.

Fonte: Galvão, (2007).

2.2 ÓLEOS E GORDURAS

Segundo Lima (2008), os óleos e gorduras são substâncias insolúveis e hidrofóbicas, que podem ser de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, formadas predominantemente de produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos chamados de triacilglicerídeos. A diferença entre óleos (líquidos) e gorduras (sólidas), à temperatura ambiente, está na proporção de acila saturados e insaturados presentes nos triacilglicerídeos, já que os ácidos graxos correspondentes representam mais de 95% da massa molecular dos triacilgliceróis. Abaixo estão os comentários detalhados sobre os óleos vegetais “in natura” e modificados através de processos químicos, como por exemplo transesterificação.

2.2.1 ÓLEOS VEGETAIS “IN NATURA” COMO FONTE ALTERNATIVA DE COMBUSTÍVEL

A utilização de óleos vegetais “in natura” como combustíveis alternativos tem sido alvo de diversos estudos nas últimas décadas. No entanto, esses estudos demonstraram a existência de algumas desvantagens no uso direto de óleos “in natura” [GALVÃO, 2007]:

- (a) a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor;
- (b) a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores;
- (c) a diluição parcial do combustível no lubrificante;
- (d) o comprometimento da durabilidade do motor e;
- (e) um aumento considerável em seus custos de manutenção.

Alguns autores demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais “in natura” podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento de motores do ciclo Diesel (Figura 2.4), porém pelas razões expostas acima, a utilização de óleos vegetais “in natura” como combustível alternativo ao diesel está condicionada a adaptações especiais dos motores, a fim de resolver as desconformidades advindas do seu emprego direto. Dentre os problemas que geralmente aparecem após longos períodos de utilização, destacam-se a formação de gomas e de depósitos de carbono por combustão incompleta no motor, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela

ocorrência de reações de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção, decorrente da alta viscosidade, baixa volatilidade, caráter poli-insaturado dos triacilglicerídeos e do teor de ácidos graxos livres que algumas matérias graxas possam apresentar.



Figura 2.4- Acúmulo de borras no interior do motor e depósito de carvão no bico injetor, observadas com o uso de óleo bruto de girassol.

Fonte: Galvão, (2007).

Para resolver as desconformidades descritas acima, houve um considerável investimento na adaptação dos motores para que o uso de óleos vegetais in “natura” pudesse ser viabilizado, particularmente na produção de energia elétrica em geradores movidos por motores estacionários de grande porte. Nesses casos, o regime de operação do motor é constante e isso facilita o ajuste dos parâmetros para garantir uma combustão eficiente do óleo vegetal, podendo ser utilizada, inclusive, uma etapa de pré-aquecimento (pré-câmaras) para diminuir sua viscosidade e facilitar a sua injeção na câmara de combustão. No entanto, para motores em que o regime de funcionamento é variável (por exemplo, no setor de transportes), foi necessário desenvolver uma metodologia

de transformação química do óleo mediante a qual suas propriedades tornarem-se mais adequadas ao uso como combustível.

Assim, em meados da década de 70, surgiram as primeiras propostas de modificação de óleos vegetais através do processo químico de transesterificação, cujos objetivos eram os de melhorar a sua qualidade de ignição, reduzir o seu ponto de fluidez e ajustar os seus índices de viscosidade e de densidade específica. Deste modo, um biocombustível renovável, denominado biodiesel, pode ser produzido com propriedades bastante compatíveis às do diesel convencional [GALVÃO, 2007].

2.2.2 ÓLEOS VEGETAIS COMO FONTE ALTERNATIVA DE COMBUSTÍVEL

Segundo Silva 2008, os óleos e gorduras vegetais são substâncias graxas, untuosas ao tato, de natureza triglicerídica ou não, presentes em organelas de frutos ou grão de oleaginosos, que são chamados de corpos lipídicos ou esferossomos.

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos também chamados de triglicerídicos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir matéria-prima para a produção de biodiesel os óleos das seguintes espécies vegetais: grão de amendoim, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (Figura 2.5).



Figura 2.5- Exemplos de sementes que servem para produção do Biodiesel.

Fonte: Silva, (2008).

Para Parente (2003), os chamados óleos essenciais constituem uma outra família de óleos vegetais, não podendo ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. Tais óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, terpanos, fenóis e outras substâncias aromáticas .

O constituinte básico dos óleos vegetais é o triacilglicerídeo, cerca de 90 a 98%. Além dos triacilglicerídeos, o óleo vegetal possui pequenas quantidades de monoglicerídeo e diglicerídeo. O termo mono ou di , anterior ao vocábulo glicerídeo, refere-se ao número de ácidos graxos presentes na molécula [LIMA, 2004, *apud* SILVA, 2008]. Os triacilglicerídeos são formados por três moléculas de ácido graxo e uma de glicerol. Os ácidos graxos variam em seu comprimento da cadeia carbônica e no número de ligações duplas. A Figura 2.6 mostra a estrutura típica da molécula de triacilglicerídeo.

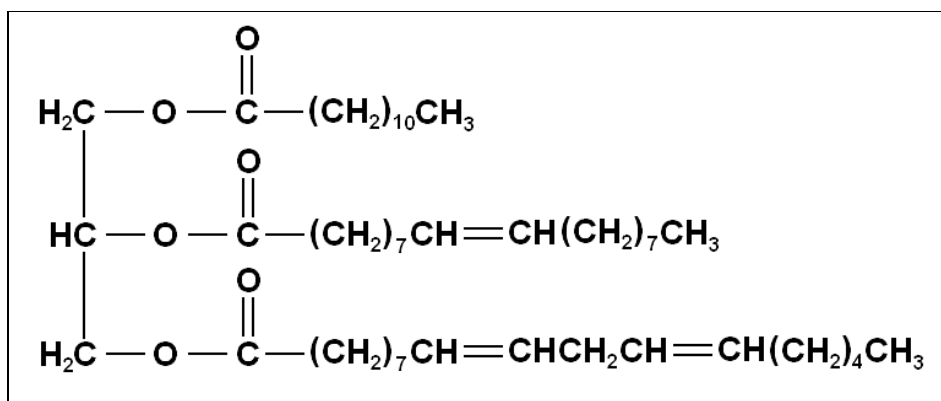


Figura 2.6- Estrutura típica de um triacilglicerídeo.

Fonte: Silva, (2008).

As estruturas de ácidos graxos comuns e sua nomenclatura são dadas na Tabela 2.1. Os ácidos graxos que são encontrados geralmente nos óleos vegetais são esteárico, palmítico, oléico, linoléico e linolênico.

Tabela 2.1 – Estruturas químicas dos ácidos graxos mais comuns.

Ácidos graxos	Nomenclatura IUPAC	Estrutura	Fórmula
Láurico	Dodecanóico	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Mirístico	Tetradecanóico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmítico	Hexadecanóico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Estearico	Octadecanóico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Araquídico	Eicosanóico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behênico	Docosanóico	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Ligonocérico	Tetracosanóico	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oléico	Cis-9-Octadecenóico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoléico	Cis-9,cis-12-Octadecadienóico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolênico	Cis-9, cis-12 cis15- Octadecatrienóico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erúico	Cis-13-Docosenóico	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

Fonte: Silva, (2008).

Além dos glicerídeos presentes no óleo vegetal bruto, ainda existem pequenas quantidades de componentes não-glicerídicos tais como fitoesteróis, ceras hidrocarbonetos, carotenóides, tocofenóis e fosfatídeos. Dentre esses merecem destaque os tocofenóis e principalmente os fosfatídeos. Os tocofenóis são antioxidantes que conferem aos óleos brutos maior estabilidade a rancidez oxidativa. Entretanto nas etapas de refino, especialmente na neutralização e clarificação, há uma perda de tais agentes e os óleos vegetais passam a ter menor estabilidade a oxidação e/ou rancificação. Esta tendência, que compromete a qualidade do óleo para fins alimentícios, também pode ser transferida para a transesterificação, constituindo-se um problema crítico para viabilidade técnica do biodiesel [MORETTO *et. al.* 1998, *apud* SILVA 2008].

Os ácidos graxos presentes nos óleos e gorduras vegetais possuem de 4 a 30 átomos de carbono na sua cadeia e podem ser saturados ou insaturados. O

número de insaturações pode variar de 1 a 6, sendo que três insaturações são comuns e existe um predomínio de isômeros cis, especialmente nos óleos e gorduras naturais. Os ácidos graxos saturados organizam-se com facilidade em cristais e como a atração de Van Der Waals é forte, eles possuem ponto de ebulição relativamente elevado. Os pontos de ebulição e fusão aumentam com o aumento do peso molecular. A configuração cis da ligação dupla de um ácido graxo insaturado impõe uma curvatura rígida à cadeia de carbono que interfere na estrutura cristalina causando redução na ligação de Van der Waals entre as moléculas, conseqüentemente os ácidos insaturados tem ponto de fusão e ebulição mais baixos [SOLOMON *et.al.*, 1991].

Através da Figura 2.7 é possível visualizar a estrutura molecular dos ésteres derivado de ácidos graxos saturados (Figura 2.7-a) e insaturados (Figura 2.7-b, 2.6c).

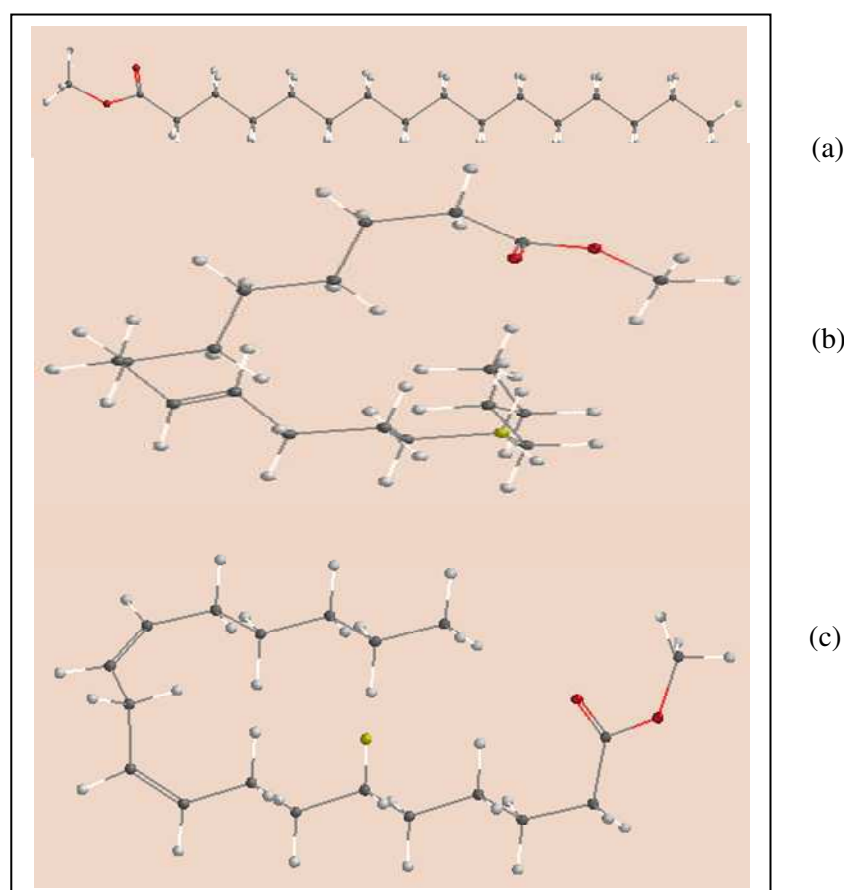


Figura 2.7: Estruturas do palmitato de metila (a), linolato de metila (b) e linoleato de metila (c).

Fonte: Silva, (2008).

2.2.3 ÓLEO DE SOJA

Segundo Ferrari, Oliveira, Scabio (2005), a soja (Figura 2.8) é considerada a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provém dessa fonte leguminosa. Essa leguminosa é amplamente cultivada em vários países do mundo e os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China. No Brasil, as principais áreas produtoras de soja estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste do País. Os estados do Paraná, Rio Grande do Sul, Mato Grosso e Goiás são os principais produtores do Brasil.



Figura 2.8: Óleo de Soja.

Fonte: Silva, (2008).

Segundo Rossi (2000), a análise da composição de ácidos graxos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto e/ou de seus produtos de transformação e isto pode ser obtido através de vários métodos analíticos tais como a cromatografia líquida de alta eficiência, a cromatografia em fase gasosa e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio.

De acordo com a literatura, Rossi (2000), a composição química do óleo de soja comercial tem uma composição média centrada em cinco ácidos graxos principais: palmítico (15:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3), conforme Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Nº de carbonos	Ácidos graxos	Concentração(%)
C12:0	Láurico	0,1 (máx)
C14:0	Mirístico	0,2 (máx)
C16:0	Palmítico	9,9 -12,2
C16:1 (9)	Palmitoléico	Traços-0,2
C18:0	Esteárico	3 – 5,4
C18:1 (9)	Oléico	17,7 – 26
C18:2 (9,12)	Linoléico	49,7 – 56,9
C18:3(9,12,15)	Linolênico	5,5 – 9,5
C20:0	Araquídico	0,2 – 0,5
C20:1 (5)	Gadoléico	0,1 – 0,3
C22:0	Behênio	0,3 – 0,7
C22:1	Erúcico	0,3 (máx)
C24:0	Lignocérico	0,4 (máx)

Fonte: Rossi, (2000).

O óleo de soja surgiu como um subproduto do processo do farelo e tornou-se um dos líderes mundiais no mercado de óleos vegetais. Dado a grandeza do agronegócio da soja no mercado brasileiro, é relativamente fácil reconhecer que essa oleaginosa apresenta um dos maiores potenciais para servir de modelo ao desenvolvimento do programa nacional de biodiesel [SILVA, 2008].

No entanto, a principal restrição da utilização da soja na produção de biodiesel é em relação ao baixo teor de óleo. A soja possui um teor de óleo que varia de 18 a 22% (teor médio de 20%). O rendimento de óleo por hectare da cultura da soja, considerando um teor médio de 20%, dependerá portanto do rendimento de grãos por área, sendo de 400 a 800 kg numa lavoura que produz de 2.000 a 4.000 kg/ha, respectivamente. Sementes com baixos teores de óleo, como a soja, exigem procedimentos de extração caros e relativamente complexos

que praticamente restringe a viabilidade dessa matéria-prima àquelas regiões em que já existe uma razoável capacidade de instalação para o esmagamento de grãos [SILVA, 2008]. Certamente no caso do uso do óleo de soja, que depende do refino para redução a presença de gomas e fosfolipídeos no biodiesel, só terá significado para regiões onde a agroindústria esteja verticalizada para o uso do óleo refinado, mas onde não haja esse potencial seria desejável a utilização de outras matérias-primas que podem ser transesterificadas sem a necessidade de unidades de refino [www.bioteecnologia.com.br].

2.3 O BODIESEL

2.3.1. DEFINIÇÃO DO BODIESEL

Há pelo menos quatro definições para o biodiesel (Figura 2.9):

- **Definição Geral:** Combustível natural usado em motores diesel, produzido através de fontes renováveis, que atende as especificações da ANP [www.biodiesel.gov.br].
- **Definição Geral estendida:** Combustível renovável derivado de óleos vegetais, como girassol, mamona, soja, babaçu e demais oleaginosas, ou de gorduras animais, usado em motores a diesel, em qualquer concentração de mistura com o diesel. Produzido através de um processo químico que remove a glicerina do óleo.
- **Definição Técnica:** Combustível composto de mono-alquilésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais e designado B100.
- **Definição da legislação brasileira:** A Lei 11.097/05 define o biodiesel com sendo “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”. As especificações para biodiesel no Brasil, reguladas pela Resolução ANP Nº 7, de 19 de março de 2008, são menos

restritivas que na Europa, de forma a permitir a produção do biodiesel com base em diversas matérias-primas.

- **Definição nos Estados Unidos:** o biodiesel é definido como um combustível renovável, produzido a partir de óleos vegetais ou animais, para ser utilizado em motores de ciclo diesel. O biocombustível tem de atender às especificações da norma ASTM D 6751 (ASTM – *American Society of Testing and Materials*) [SILVA, 2008].
- **Definição na União Européia:** A União Européia definiu biodiesel como um éster metílico produzido com base em óleos vegetais ou animais (Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu). Dessa forma, o biodiesel comercializado na Europa tem de ser obtido pela rota metílica, ou seja, tem de utilizar o metanol no processo de produção [SILVA, 2008].

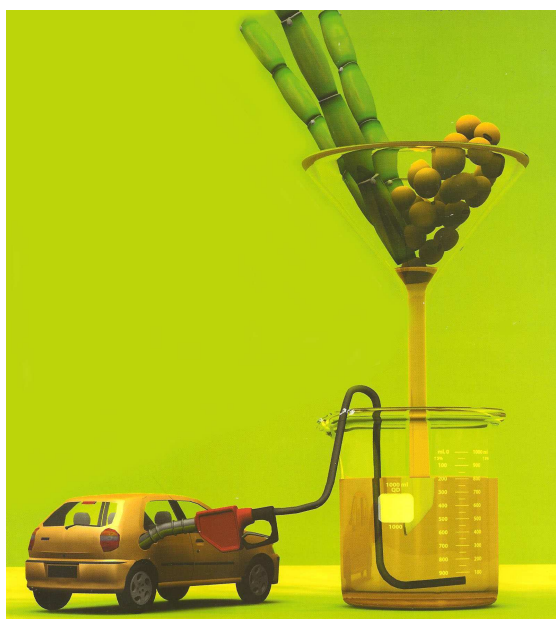


Figura 2.9: Ilustração dos biocombustíveis.

Fonte: <http://veja.abril.com.br/index.shtml>, (2008).

Biodiesel é o nome de um combustível alternativo de queima limpa, produzido de recursos domésticos, renováveis. O Biodiesel não contém petróleo, mas pode ser adicionado a ele formando uma mistura. Pode ser usado em um motor de ignição a compressão (diesel) sem necessidade de modificação. O

Biodiesel é simples de ser usado, biodegradável, não tóxico e essencialmente livre de compostos sulfurados e aromáticos [www.biodiesel.gov.br].

2.3.2 HISTÓRICO DO BIODIESEL

A idéia de aproveitar os óleos vegetais como matéria-prima para combustíveis não é nova, já que as primeiras experiências com motores de combustão por compressão foram conduzidas com óleo de amendoim. No ano 1900, o próprio Rudolph Diesel apresentou um protótipo de motor na Exposição Universal de Paris, que foi acionado com óleo de amendoim, cultura que era muito difundida nas colônias francesas na África. No entanto, a abundância da oferta de petróleo e o seu preço acessível, determinaram que, nos anos seguintes, os derivados do petróleo fossem os combustíveis preferidos, reservando os óleos vegetais para outros usos [PLÀ, 2002]. O desenvolvimento do motor ciclo diesel com injeção direta, sem pré-câmara, ocorreu simultaneamente ao do combustível derivado de petróleo, sujo e grosso, que ficou conhecido como “óleo diesel” [SILVA, 2008].

Por outra parte, os óleos vegetais apresentavam dificuldades para se obter uma boa combustão, atribuídas à sua elevada viscosidade, que impedia uma adequada injeção nos motores. O combustível de origem vegetal deixava depósitos de carbono nos cilindros e nos injetores, requerendo uma manutenção intensiva. A pesquisa realizada para resolver esses problemas conduziu à descoberta da transesterificação, que é a quebra da molécula do óleo, com a separação da glicerina e a recombinação dos ácidos graxos com álcool. Este tratamento permitiu superar as dificuldades com a combustão. Um cientista belga, G. Chavanne, patenteou o processo de produção em 1937 [KNOTHE, 2001].

Na década de 30, o governo francês incentivava as experiências com o óleo de amendoim visando conquistar a independência energética. Durante a Segunda Guerra Mundial, o combustível de origem vegetal foi utilizado extensamente em vários países, incluindo a China, a Índia e a Bélgica. Em 1941 e 1942, havia uma linha de ônibus entre Bruxelas e Louvain, que utilizava combustível obtido a partir do óleo de palma [KNOTHE, 2001].

No Brasil, na década de 1940, há registro de ensaios realizados pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT) e outros órgãos governamentais utilizando diversas oleaginosas [SILVA, 2008].

Do ponto de vista químico, o produto da reação do óleo com o álcool é um éster monoalquílico do óleo vegetal, cuja molécula apresenta muita semelhança com as moléculas dos derivados do petróleo. O rendimento térmico do novo combustível é de 95% em relação ao do diesel de petróleo, ou seja, do ponto de vista prático, não se percebe qualquer diferença. Os primeiros a utilizar a feliz denominação de *biodiesel* para esses combustíveis foram pesquisadores chineses, em 1988 [KNOTHE, 2001].

A Segunda Guerra Mundial cortou o abastecimento e causou aguda escassez de combustíveis, estimulando a busca de sucedâneos. Porém, o desenvolvimento dos combustíveis de origem vegetal foi praticamente abandonado quando o fornecimento de petróleo foi restabelecido, no final da guerra. A abundância de petróleo importado, especialmente do Oriente Médio, por preços acessíveis, desestimulava a utilização de combustíveis alternativos.

Segundo Silva (2008), nos anos 60, as indústrias Matarazzo buscavam produzir óleo através dos grãos de café. Para tanto, usavam o álcool da cana-de-açúcar na lavagem do café para a retirada de suas impurezas, impróprias para o consumo humano. A reação entre o álcool e o óleo de café resultou na liberação de glicerina, formando em éster etílico o que hoje é conhecido por biodiesel (tornando-se, portanto, o pioneiro no uso de biocombustíveis no Brasil).

A importância que o petróleo adquiriu na sociedade moderna pode ser dimensionada na década de 70, com os choques mundiais do petróleo (1973 e 1979), que elevaram de forma vertiginosa os preços do óleo chegando, em alguns casos, a 300%. Esses choques, que nada mais foram do que um desequilíbrio entre oferta e demanda, motivaram a volta das pesquisas sobre alternativas de fontes de combustível de origem não fóssil para motores, a fim de diminuir a dependência do petróleo. Nesta época, no Brasil, a crise do açúcar somava-se à do petróleo, dando impulso ao programa de governo denominado Pró-Álcool. O *lobby* canavieiro garantiu o Pró-álcool, mas o desenvolvimento de outros combustíveis alternativos como biodiesel não teve a mesma sorte, apesar dos fatores agroclimáticos, econômicos e logísticos positivos. O Brasil passou a produzir álcool em grande

escala e, em 1979, quase que 80% da frota de veículos produzida no país eram com motores a álcool [www.biodieselbr.com].

Enquanto o Brasil voltava-se para a produção de álcool, a Comunidade Econômica Européia investia, com sucesso, na pesquisa de combustíveis alternativos vegetais, entre eles o biodiesel a partir do óleo de canola. Na Malásia e nos Estados Unidos a palma e a soja, respectivamente, foram testadas com sucesso [SILVA, 2008].

A década de 80 chegou com uma nova realidade na economia mundial, o preço do petróleo cai a patamares bem mais realistas, deixando de criar pressão para economizar energia. O Pró-álcool fica de lado nas políticas governamentais e, por pressões internacionais, temerosos da independência energética do Brasil, o programa foi paralisado. Em 1980 é feito o depósito da 1ª patente de biodiesel no Brasil (PI 8007957), pelo Dr. Exedito Parente. Em 1988 a Áustria e a França dão início à produção de biodiesel, sendo este o primeiro registro do uso da palavra “biodiesel” na literatura [SILVA, 2008].

A partir de 1998 os setores de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) retomaram os projetos para uso de biodiesel no Brasil e em dezembro de 2003 o governo instituiu ações para produção e uso do biodiesel [SILVA, 2008].

Em dezembro de 2004 finalmente é lançado o Programa de Produção e Uso do Biodiesel e em janeiro de 2005 foi sancionada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, estabelecendo percentuais mínimos de mistura de biodiesel no óleo diesel. Para o período que vai de 2005 a 2007, estipulou-se a adição de 2% de biodiesel ao diesel mineral. De 2008 a 2012, estes 3% tornam-se obrigatórios, o que vai gerar uma necessidade de mercado de aproximadamente 1 bilhão de litros por ano. A partir de 2013, torna-se obrigatória a adição de 5% de biodiesel ao diesel, o que significa um mercado de aproximadamente 2,4 bilhões de litros [SILVA, 2008].

Também no ano de 2005 é inaugurada a primeira usina e posto revendedor de biodiesel no Brasil (Belo Horizonte/MG) [www.biodieselbr.com].

2.3.3 COMPOSIÇÃO DO BODIESEL

O biodiesel pode ser usado misturado ao óleo diesel proveniente do petróleo em qualquer concentração, sem necessidade de alteração nos motores Diesel já em funcionamento, porém alguns motores antigos no Brasil necessitam alterações. A concentração de biodiesel é informada através de nomenclatura específica, definida como BX, onde X refere-se à porcentagem em volume do biodiesel que é misturado ao diesel do petróleo. Assim, B5, B20 e B100 referem-se, respectivamente, às misturas de Biodiesel/Diesel com porcentagens de biodiesel de 5, 20 e 100% (Figura 2.10).

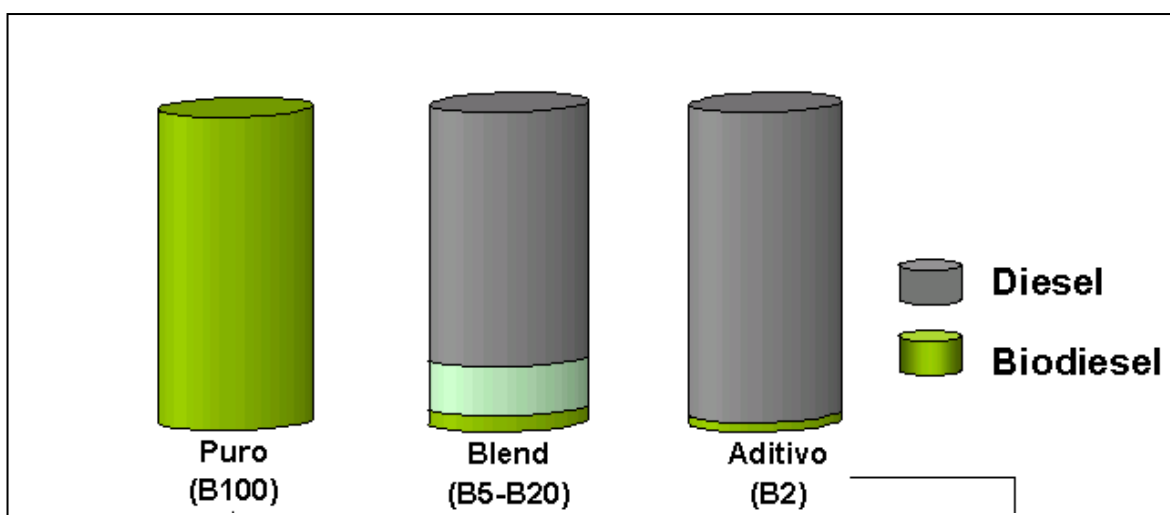


Figura 2.10: Ilustrações das concentrações do biodiesel.

Fonte: Silva, (2008).

Denomina-se biodiesel o puro biodiesel, que pode ser chamado também de B100. Alternativamente, biodiesel pode ser misturado a petrodiesel. Misturas de biodiesel são denominadas como “BXX”: XX refere-se à quantidade de biodiesel na mistura (por exemplo: B20 é uma mistura de 20% em volume de biodiesel em 80% em volume de diesel) [www.biodieselbr.com].

Segundo Ferrari, Oliveira e Scabio (2005), a composição média dos ésteres etílicos de ácidos graxos do biodiesel oriundo do óleo de soja e produzido a partir da rota etílica pode ser verificado a partir da Tabela 2.3 abaixo.

Tabela 2.3 – Composição de ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja, via rota etílica.

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C16:0	Palmítico	11,29
C18:0	Estearico	3,54
C18:1	Oléico	22,45
C18:2	Linoléico	54,62
C18:3	Linolênico	8,11

Fonte: Ferrari, Oliveira e Scabio (2005).

Observando a Tabela 2.3 é possível verificar a predominância de ésteres etílicos de ácidos graxos insaturados, com destaque linoléico aparecendo em maior quantidade 54,62%, e um teor total de 14,83% de ésteres etílicos de ácidos graxos saturados presentes no biodiesel.

Outro fato que deve ser considerado segundo Ferrari, Oliveira e Scabio (2005), é que dependendo da matéria-prima pode conter mais ou menos ácidos graxos insaturados em sua composição, os quais são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas. A decomposição térmica também pode resultar em compostos poliméricos, que são prejudiciais ao funcionamento de motores. Por tanto, há a necessidade de se determinar a composição em ésteres de ácidos graxos no biodiesel para poder se estudar a sua estabilidade.

Segundo Candeia (2008), a composição média dos ésteres metílicos de ácidos graxos do biodiesel oriundo do óleo de soja pode ser verificado a partir da Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Composição de ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja, via rota metílica.

Nº de Carbonos	Ácido Graxo	Concentração (%)
C14:0	Mirístico	0,078
C16:0	Palmítico	13,326
C18:0	Esteárico	4,814
C20:0	Araquídico	0,417
C22:0	Behênico	0,5173
C16:1	Palmitoleíco	0,0689
C18:1	Oléico	24,543
C18:2	Linoléico	55,39
C18:3	Linolênico	0,115
	Outros	0,737

Fonte: Candeia, (2008).

Observando a Tabela 2.4 é possível verificar que através da rota metílica há uma maior variedade de ácidos graxos saturados e insaturados formados do que na rota etílica. Porém, observa-se que na rota metílica também há uma predominância de formação de ésteres etílicos de ácidos graxos insaturados, com destaque linoléico aparecendo em maior quantidade 55,39%, e um teor total de 19,15% de ésteres etílicos de ácidos graxos saturados presentes no biodiesel.

2.3.4 - IMPORTÂNCIA DO BIODIESEL

O biodiesel pode substituir total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc.) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc). Segundo estatísticas da Agência Nacional do Petróleo [MEIRELLES, 2003], o consumo brasileiro de óleo diesel apresentou um crescimento acumulado de 42,5%, no período de 1992 a 2001. Para suprir a demanda crescente, foi necessário aumentar o volume importado do combustível de 2,3 milhões de m³, em 1992, para 6,6 milhões de m³,

em 2001. É importante destacar que, em 1992, 8,5% do consumo brasileiro de óleo diesel era suprido via importações. Em 2001, essa participação já havia saltado para 16,5%. De acordo com a ANP, cada 5% de biodiesel misturado ao óleo diesel consumido no país representa uma economia de divisas de cerca de US\$ 350 milhões/ano. O biodiesel pode ser usado puro ou misturado ao diesel de petróleo em diversas proporções. O Art. 2º, Lei nº 11.097, de 13/01/2005, determina a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, fixado em 5% (cinco por cento) em volume o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final em qualquer parte do território nacional.

O prazo para aplicação do disposto no *caput* desse artigo é de 8 (oito) anos após a publicação da Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após a publicação da Lei, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento) em volume [BRASIL,2005].

2.3.5 – VANTAGENS DO BODIESEL

Como principais vantagens do biodiesel, pode-se citar [www.biodieselbr.com.br]:

- É energia renovável;
- No Brasil há muitas terras cultiváveis que podem produzir uma enorme variedade de oleaginosas, principalmente nos solos menos produtivos, com um baixo custo de produção;
- É um ótimo lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor;
- Tem risco de explosão baixo (precisa de uma fonte de calor acima de 150°C para explodir);
- Tem fácil transporte e fácil armazenamento, devido ao seu menor risco de explosão;
- Diminuição da poluição atmosférica (o uso como combustível proporciona ganho ambiental para todo o planeta, pois colabora para diminuir a poluição e o efeito estufa);
- A viabilidade do uso direto foi comprovada na avaliação dos componentes do motor, que não apresentaram qualquer tipo de resíduo que comprometesse o desempenho;

- Para a utilização do biocombustível, não precisa de nenhuma adaptação em caminhões, tratores ou máquinas;
- É uma fonte limpa de energia que vai gerar emprego e renda para o campo, pois o país abriga o maior território tropical do planeta, com solos de alta qualidade que permitem uma agricultura auto-sustentável do plantio direto. O Brasil é um país com topografia favorável à mecanização e é a nação mais rica em água doce do mundo, com clima e tecnologia que permitem a produção de duas safras ao ano;
- Substitui o diesel (que é um combustível não-renovável) nos motores sem necessidade de ajustes;
- No caso do biodiesel Eco Óleo o produtor não compra o biodiesel, a comercialização será por meio de permuta, ou seja, troca de mercadorias. Por exemplo, o produtor entrega o girassol e recebe o Eco Óleo. Será o uso cativo;
- O produtor estará fazendo rotação de culturas em sua propriedade, incorporando nutrientes à sua lavoura;
- É usado puro nos motores, porém aceita qualquer percentual de mistura com o diesel, pois é um produto miscível;
- Outra grande vantagem é que, na formação das sementes, o gás carbônico do ar é absorvido pela planta;
- O calor produzido por litro é quase igual ao do diesel;
- Na queima do biodiesel, ocorre a combustão completa;
- É necessária uma quantidade de oxigênio menor que a do diesel (o biodiesel é um éster e, por isso, já tem dois átomos de oxigênio na molécula);
- Não são necessárias alterações na tecnologia (peças e componentes) e de regulação.
- Os óleos vegetais usados na produção do biodiesel podem ser obtidos do girassol, nabo forrageiro, algodão, mamona, soja, canola, dentre outras oleaginosas;
- Pouca emissão de partículas de carbono, pois é constituído de carbono neutro. As plantas capturam todo o CO₂ emitido pela queima do biodiesel e separam o CO₂ em carbono e oxigênio, neutralizando suas emissões;
- O produtor rural estará produzindo seu combustível (contribui ainda para a geração de empregos no setor primário, que no Brasil é de suma importância para o desenvolvimento social e prioridade de nosso atual governo. Com isso, segura o

trabalhador no campo, reduzindo o inchaço das grandes cidades e favorecendo o ciclo da economia auto-sustentável essencial para a autonomia do país);

- A maior parte dos veículos da indústria de transporte e da agricultura usam atualmente o diesel. O biodiesel é uma alternativa econômica, tendo a vantagem de ser confiável, renovável e fortalecer a economia do país gerando mais empregos.
- Como combustível já é uma realidade em expansão;
- Beneficia os agricultores e contribui para o crescimento econômico dos municípios, pois reduz a exportação de divisas e permite a redução de custo desse insumo;
- Preserva o interesse nacional;
- Promove o desenvolvimento, amplia o mercado de trabalho e valorizar os recursos energéticos;
- Protege os interesses do consumidor quanto a preço, qualidade e oferta dos produtos;
- Utiliza fontes alternativas de energia, mediante o aproveitamento econômico dos insumos disponíveis e das tecnologias aplicáveis;
- Reduz da emissão de poluentes locais com melhorias na qualidade de vida e da saúde pública;
- Possibilidade de utilização dos créditos de carbono vinculados ao Mecanismo de Desenvolvimento Limpo decorrentes do Protocolo de Quioto;
- Sedimentação da tecnologia de produção agrícola e industrial;
- Lubricidade otimizada;
- Número de cetano mínimo 51;
- Não possui aromáticos (benzeno);
- É estável e com boa atividade;
- Ajuda na eficiência de catalisadores;
- Tecnologia atual permite aos veículos Diesel atender a norma EURO III, dispositivos de retenção de particulados - filtros regenerativos (com B100 poderão operar melhor pela ausência de enxofre e material particulado);
- Perspectiva de exportação de Biodiesel como aditivo de baixo conteúdo de enxofre, especialmente para a União Européia onde o teor de enxofre foi sendo reduzido paulatinamente de 2000 ppm em 1996, para 350 ppm em 2002, e 50 ppm em 2005;

- Melhora o número de cetano (melhoria no desempenho da ignição) e lubricidade (redução de desgaste, especialmente do sistema de ignição);
- Amplia a vida útil do catalisador do sistema de escapamento de automóveis;
- É uma alternativa tecnicamente viável para o diesel mineral, mas seu custo hoje, de 1,5 a 3 vezes maior, o torna não competitivo, se externalidades positivas, como meio ambiente local, clima global, geração e manutenção de emprego, balanço de pagamentos não forem consideradas. Esses custos já consideram todos os créditos por subprodutos (uso da torta residual; glicerina). Não são previstas possibilidades de reduções significativas no custo de produção, para os óleos vegetais usados na Europa para biodiesel. Trata-se de processos agrícolas e industriais muito conhecidos, “maduros” e eficientes. O custo de referência, de diesel mineral, sem impostos, utilizado nesta análise é de US\$ 0,22/ litro [www.biodieselbr.com/energia];
- Impactos Ambientais : A) Emissões de CO₂: quando biodiesel é queimado o CO₂ liberado na atmosfera será reciclado pelo crescimento das plantas que posteriormente serão utilizadas para produção de mais biodiesel. Um estudo patrocinado pelo Departamento de Energia e pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDOE/USDA) concluiu que o biodiesel reduz as emissões de dióxido de carbono em 78%, quando comparado com petrodiesel; B) Monóxido de carbono: as emissões de monóxido de carbono são 48% menores que as do diesel. O biodiesel possui um conteúdo maior de oxigênio, o que ajuda a atingir um taxa de combustão mais alta; C) Emissões de SO_x: biodiesel é basicamente livre de enxofre. Portanto, óxidos e sulfatos de enxofre são essencialmente eliminados quando comparado ao diesel; D) Material particulado: as emissões de material particulado são aproximadamente 47% menores que as emissões totais no diesel; E) Óxidos de nitrogênio: emissões de NO_x aumentam no uso de puro biodiesel em cerca de 10%. Entretanto, algumas tecnologias e aditivos estão em pesquisa a fim de reduzir este problema.
- O Selo combustível social, concedido pelo Ministério de Desenvolvimento Agrário (MDA), estabelece as condições para os produtores industriais de biodiesel obterem benefícios tributários e financiamentos. Em contrapartida o produtor industrial adquire matéria-prima de agricultores familiares, estabelece contrato com

especificação de renda e prazo, e garante assistência e capacitação técnica [LIMA, 2004].

2.3.6 DESVANTAGENS DO BIODIESEL

Como desvantagens pode-se observar [www.biodieselbr.com.br]:

- Os grandes volumes de glicerina previstos (co-produto) só poderão ter mercado a preços muito inferiores aos atuais; todo o mercado de óleo-químico poderá ser afetado. Não há uma visão clara sobre os possíveis impactos potenciais desta oferta de glicerina;
- No Brasil e na Ásia, lavouras de soja e dendê, cujos óleos são fontes potencialmente importantes de biodiesel, estão invadindo florestas tropicais, importantes bolsões de biodiversidade. Embora, aqui no Brasil, essas lavouras não tenham o objetivo de serem usadas para biodiesel, a preocupação deve ser considerada;

2.3.7 ESPECIFICAÇÕES DO BIODIESEL

Independentemente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. No Brasil, estes parâmetros de qualidade foram inicialmente prefixados pela portaria ANP 255, cuja proposta foi baseada em normas já existentes na Alemanha (DIN) e nos Estados Unidos (ASTM) [KUSEC, 2004].

Nos EUA, a normalização emana das normas da *American Society for testing and Materials* (ASTM) que especifica as características mínimas para o Biodiesel ASTM D-6751. Na Europa, a normalização dos padrões do biodiesel é estabelecida pelas normas DIN 14214. As normas de combustíveis são os valores mínimos aceitáveis.

A especificação brasileira é similar à europeia e à americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. A especificação europeia determina expressamente o uso de metanol para produção de biodiesel. As especificações brasileiras e a americana não restringem o uso de

álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura de biodiesel com diesel atenda à especificação do diesel [LIMA, 2008].

Os parâmetros que definem a qualidade do biodiesel são divididos em dois grupos, o primeiro contém aspectos gerais, os quais podem ser usados também como referência para o combustível diesel, o segundo refere-se à composição química e às purezas dos ácidos graxos presentes. Dentre os vários parâmetros, a viscosidade e a densidade apresentam-se como as principais propriedades, em virtude da influência direta na qualidade do combustível, visto que são responsáveis pelo controle do bombeamento e da circulação do combustível na câmara de injeção. Por isso, faz-se necessário o monitoramento dessas propriedades dentro de um nível aceitável proposto pelas normas referentes em todos os países.

Os métodos de análise para biodiesel são os mesmo do diesel, com exceção do teor de glicerinas total e livre. A Tabela 2.5 mostra o que cada um dos parâmetros de qualidade expressa e seus efeitos no motor, no meio ambiente e na segurança [SILVA, 2008].

A especificação brasileira é similar à européia e à americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais. Esta especificação editada em portaria pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP é considerada adequada para evitar alguns problemas, inclusive alguns observados na Europa. A especificação européia determina expressamente o uso do álcool metílico para a produção de biodiesel, enquanto as especificações brasileiras e a americana, não exigem o uso do álcool metílico, já que permitem a utilização do álcool etílico. O ponto essencial é que a mistura do biodiesel com o diesel atende à especificação do diesel, principalmente quanto às exigências do sistema de injeção, do motor, do sistema de filtragem e exaustão [FAGUNDES, 2006].

Tabela 2.5- Controle de qualidade do biodiesel.

PARÂMETRO	O QUE EXPRESSA	EFEITO
Viscosidade cinemática	Resistência ao fluxo sobre gravidade	Funcionamento adequado dos injetores
Água e Sedimentos	Medida da "limpeza"	Excesso de água, crescimento microbiano Formação de sabão
Ponto de fulgor	Temperatura de inflamação da amostra	Segurança de manuseio, indicação de Excesso de álcool
Resíduo de carbono	Resíduo de carbono no motor	Entupimento dos injetores por resíduos sólidos
Cinzas	Teor de resíduo mineral	Danos ao motor
Enxofre Total	Contaminação por material protéico/ resíduo de catalisador ou material de neutralização do combustível	Emissões de SO ₂
Sódio, cálcio, potássio, magnésio e fósforo	Resíduo de catalisador ou material, refino incompleto fosfolipídeos, metais de óleo usado.	Danos ao motor, entupimento de injetores
Acidez	Medida da presença de ácidos graxos livres, sintoma da presença de água	Corrosão
Glicerina Livre	Separação incompleta da glicerina após transesterificação	Depósito de carbono no motor
Glicerina Total	Soma da glicerina livre com a glicerina "ligada" a esterificação incompleta	Depósito de carbono no motor
Mono, di triacilglicerídeos	Transesterificação incompleta	Depósito de carbono no motor, formação
Estabilidade a oxidação	Degradação ao longo do tempo	De sabão aumento da acidez, corrosão resíduos

FONTE: www.inmetro.gov.br, apud Silva, (2008).

Através da Portaria 255 de 15 de setembro de 2003, a ANP estabeleceu especificações iniciais para o biodiesel puro a ser adicionado no óleo diesel automotivo para testes em frotas cativas ou em processo industrial específico, nos termos da Portaria ANP 2740, de 25 de agosto de 2003 (Anexo2). Posteriormente saiu a especificação definitiva para o biodiesel no Brasil (Tabela 2.6), através da portaria de número 7 de 19.3.2008. A especificação brasileira é similar às argentina, européia e americana, com alguma flexibilização para atender às características de matérias-primas nacionais [TAPANES, 2006].

Tabela 2.6- Especificações do Biodiesel B100.

Características	Unidade	Método			
		ANP (Brasil)	Resolução 129/01 (Argentina)	ASTM D 6751/02 (EUA)	EN/ISO (Europa)
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850 – 900	875-900 a 15°C	-	860 – 900 a 15°C
Viscosidade a 40°C,	Mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,5	1,9-6,0	3,5-5,5
Teor de Água , máx.	Mg/kg	500	0,05	0,05	500mg/kg
Ponto de fulgor, mín.	°C	100	100	130	101
Contaminação Total máx.	Mg/kg	24	-	360	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	-	0,02	0,02
Enxofre total, max.	MG/kg	50	10	500	10
Sódio + Potássio, Max	MG/kg	5	-	-	5
Cálcio + Magnésio, máx.	MG/kg	5	-	-	5
Fósforo, máx.	% massa	10	-	0,001	0,001
Corrosividade ao cobre (1 a 5)	-	1	-	3	1
Resíduo de carbono Max.	% massa	0,05	-	0,05	0,30
Número de Cetano, min.	-	anotar	46	47	51
Índice de iodo, Max	-	anotar	-	-	120
Índice de acidez, Max.	Mg KOH/g	0,50	0,50	0,80	0,50
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,24	0,24	0,24
Monoglicérides Max.	% massa	anotar	-	-	0,80
Diglicérides, máx.	% massa	anotar	-	-	0,20
Triacilglicérides, máx.	% massa	anotar	-	-	0,20
Teor de Ester min	% massa	96,5			
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	-	-	0,2
Estabilidade à oxid. 110°C, min.	H	6	-	-	6

Fonte: Silva, (2008).

2.3.8 CADEIA PRODUTIVA DO BODIESEL

Segundo Silva (2008), a cadeia produtiva do biodiesel a partir de óleos vegetais é constituída por etapas do processo de transformação dos insumos em produtos intermediários e destes nos produtos finais.

Estas etapas envolvem: a produção agrícola dos óleos vegetais, a produção agroindustrial do óleo e a produção industrial do biodiesel e da glicerina, que podem ser agrupadas em 3 esferas, as quais são apresentadas na Figura 2.11.

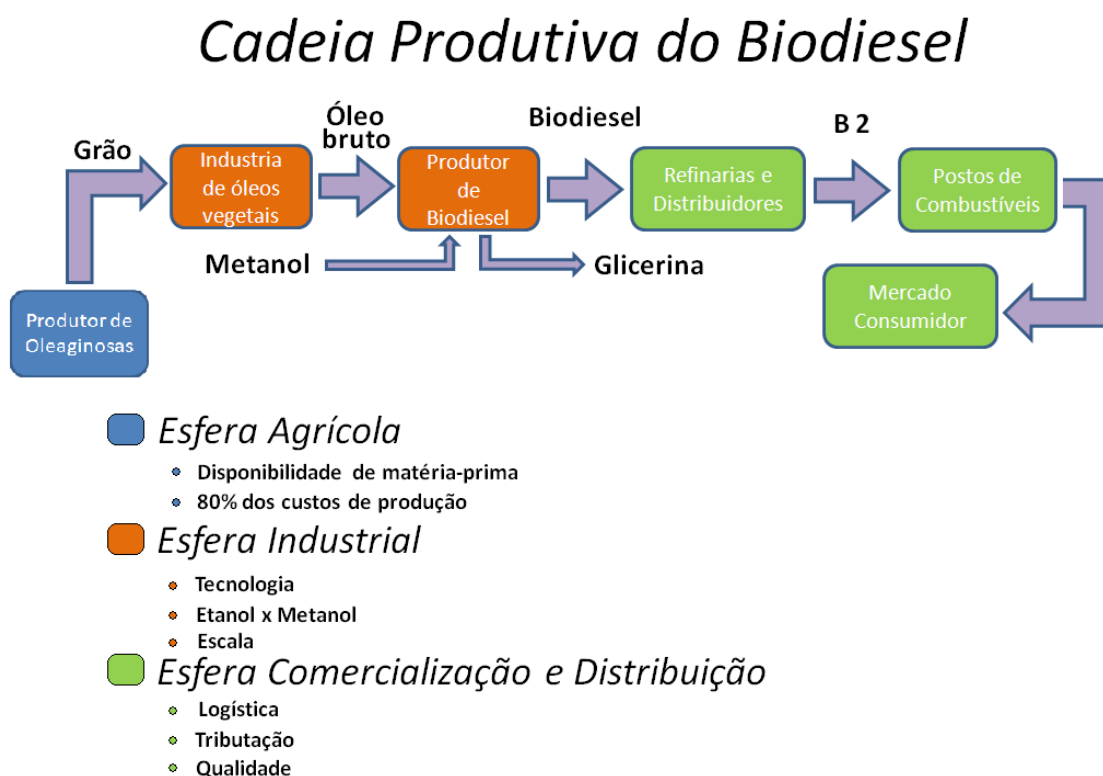


Figura 2.11- Cadeia produtiva do biodiesel.

Fonte: Adaptada de Silva, (2008).

2.3.9 MÉTODOS DE PRODUÇÃO DO BODIESEL

Muitos tipos de óleos naturais podem ser usados para produzir biodiesel:

- Óleos vegetais virgens, principalmente de colza e soja, mas também girassol, canola, mamona, pinhão-manso e muitas outras culturas.

- Óleo residual, tanto proveniente da indústria alimentícia como de cozinha doméstica.
- Gorduras animais e óleo de peixe.
- Outras fontes alternativas ainda em desenvolvimento, como por exemplo, tratamento de esgoto com algas e despolimerização térmica.

O rendimento e o balanço energético da produção de biodiesel dependem fortemente da produtividade e rendimento de óleo de cada cultura. Países tropicais apresentam maior produtividade por hectare em geral. O rendimento de óleo varia com o tipo de cultura. A Tabela 2.7 apresenta alguns valores para a produção de biodiesel a partir das principais culturas.

Tabela 2.7: Principais culturas para produzir biodiesel.

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

Fonte: http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/biodieselp.htm, (2008).

Existem diversos processos para produção de biodiesel: pirólise, microemulsões, esterificação e transesterificação [MA & HANNA, 1999]. Os dois primeiros, atualmente, têm sido pouco utilizados, devido a facilidades associadas aos métodos de esterificação e transesterificação, além de o produto resultante dos dois primeiros não atingir especificação suficiente para ser utilizado [TAPANES, 2006].

2.3.9.1 Pirólise ou craqueamento térmico

A pirólise (craqueamento térmico) é definida como a conversão de uma substância em outra por aquecimento, catalisado ou não, envolvendo queima em ausência de ar e quebras das ligações químicas, gerando moléculas menores. A pirólise de óleos vegetais e gorduras vêm sendo estudada a cerca de 100 anos, especialmente em áreas carentes de produção de petróleo [MA e HANNA, 1999].

O processo de craqueamento ou pirólise de óleos e gorduras, ilustrado de forma genérica na reação (i) da Figura 2.12, ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triacilglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água. É interessante salientar que o tamanho e grau de insaturação dos compostos orgânicos obtidos dependem do esqueleto de carbono dos triacilglicerídeos e de reações consecutivas dos produtos formados [SILVA 2008].

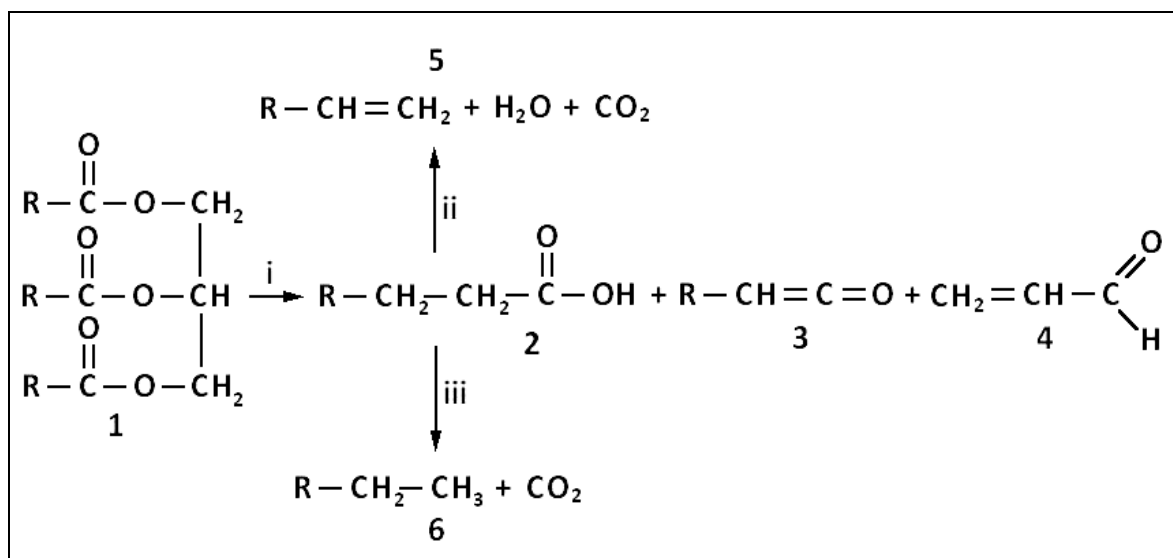


Figura 2.12 Pirólise de triacilglicerídeos (1), levando à formação de ácidos carboxílicos (2), cetenos (3), acroleína (4) e hidrocarbonetos com (5) ou sem (6) insaturações terminais. Note que as equações não estão balanceadas e que os grupos R podem ser diferentes em cada caso.

Fonte:Silva,(2008).

Nas condições reacionais, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos, conforme descrito na Equação (i). Os cetenos e a acroleína, por serem bem menos estáveis que o ácido carboxílico, são facilmente decompostos levando à formação de ésteres, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos [CHANG *et. al.*, 1947]. Na seqüência, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos pode acontecer por descarboxilação ou descarboxilação, conforme ilustrado, respectivamente, pelas equações (ii) e (iii). No primeiro caso, tem-se a formação de água, CO e um hidrocarboneto com uma nova insaturação terminal, enquanto que no segundo são gerados CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações.

O craqueamento térmico de óleos de soja, por exemplo, tipicamente gera um pirolizado com 79% de carbono e 21% de hidrogênio, que possui baixa viscosidade e alto índice de cetano. Porém, o resíduo de carbono residual não queimado (medido em termos da análise de Conradson) e o teor de cinzas usualmente obtidas são excessivamente altos. Além disso, visto que os produtos são similares ao petróleo, a remoção de oxigênio durante a pirolize elimina parte dos benefícios ambientais associados à utilização de compostos oxigenados [FUKUNDA *et. al.*, 2001 *apud* SILVA, 2008].

2.3.9.2 Microemulsões

As microemulsões são definidas como um equilíbrio coloidal, isotrópico e translúcido, formado por dispersões estáveis de fluidos normalmente imiscíveis pela atuação de um surfactante e, eventualmente, um cosurfactante. As microemulsões surgiram como uma tentativa de permitir a utilização de óleos vegetais diretamente nos motores diesel em mistura com álcoois de cadeia curta (até 4 átomos de carbono). Esta mistura apresenta uma viscosidade bem menor que a do óleo vegetal, permitindo sua utilização em motores diesel. Entretanto sua utilização em escala é limitada por possuir a desvantagem de combustão incompleta, formação de depósitos de coque, aumento da viscosidade do óleo lubrificante após a utilização continuada, são estáveis em temperaturas altas e o álcool tende a absorver água, sendo necessários cuidados adicionais durante a estocagem [FUKUNDA *et. al.*, 2001].

O processo de microemulsões tem por objetivo diminuir a viscosidade dos óleos vegetais, com o uso de álcoois como metanol, etanol e 1-butanol. São

definidas como dispersões em equilíbrio coloidal de fluidos cuja estrutura tem dimensões variando de 1-150nm, formadas espontaneamente. Apresentam inconvenientes tais como formação de coque e combustão incompleta, dificultando seu uso em larga escala [FERRARI, OLIVEIRA e SACABIO, 2005].

2.3.9.3 Esterificação

A esterificação é a reação entre um ácido carboxílico e um álcool, tendo o éster (biodiesel) como produto principal e a água como subproduto. É realizado com catalisadores ácidos que deve ser uma fonte de próton, como ácido sulfúrico, metano sulfônico, brômico, clorídrico e ácido nióbio. A catálise básica não pode ser utilizada, pois promove a reação de saponificação, reduzindo o rendimento e dificultando a recuperação do produto final [SANTO, 2005].

Os ésteres podem ser facilmente preparados por condensação de um ácido carboxílico com um álcool em condições de catálise ácida [SOLOMON, CHASE, BEN-GHEDALIA, 1999], como mostra a Figura 2.13.

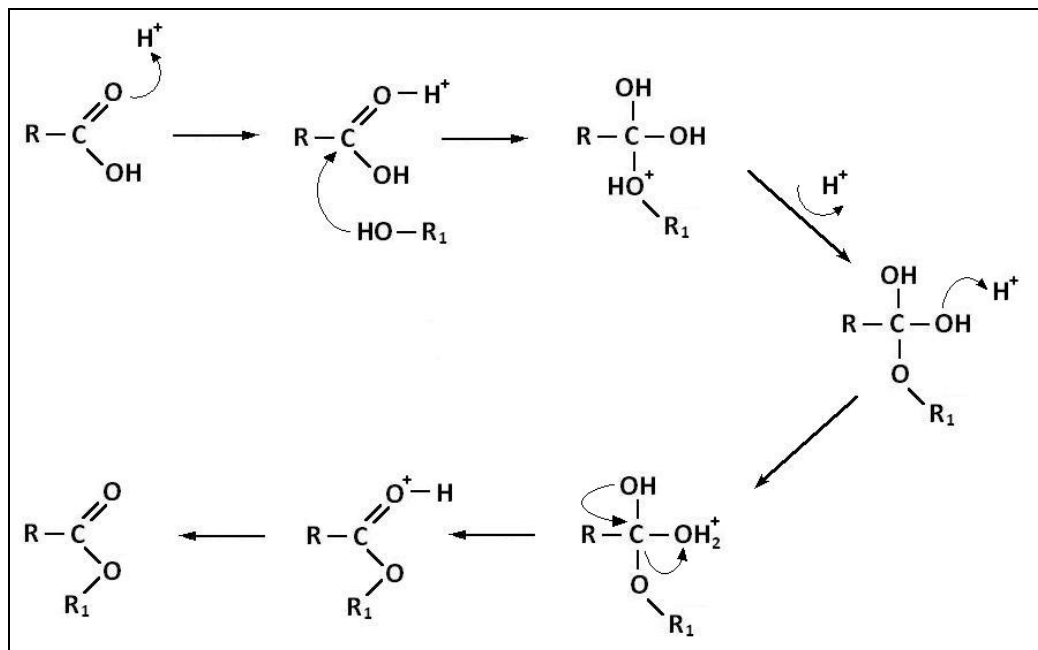


Figura2. 13 Mecanismo da esterificação .

Fonte: Silva, (2008).

A técnica da esterificação para produção de biodiesel foi recentemente desenvolvida por Aranda e Antunes (2003 e 2004). A matéria-prima utilizada neste processo é o resíduo proveniente da extração do óleo de palma, ao contrário da transesterificação, que não emprega resíduos.

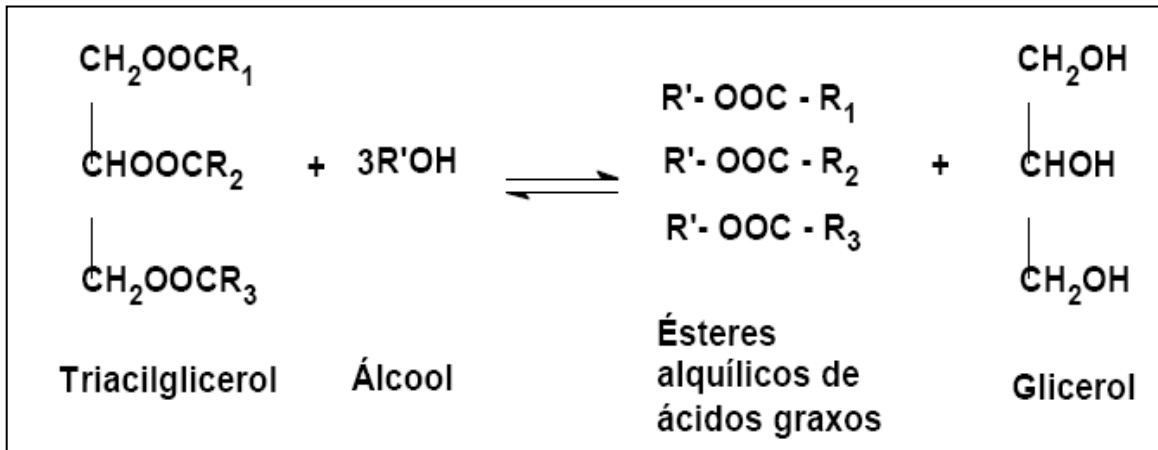
A empresa Agropalma em Belém (PA), utiliza este processo em escala industrial, através do licenciamento da patente PI0301103-8 [ARANDA e ANTUNES, 2003 *apud* SILVA,2008], opera desde março de 2005. Além de ser a primeira fábrica brasileira de biodiesel, é a primeira fábrica no mundo a utilizar um catalisador heterogêneo. O catalisador utilizado nesta planta é à base de nióbio.

2.3.9.4 Transesterificação

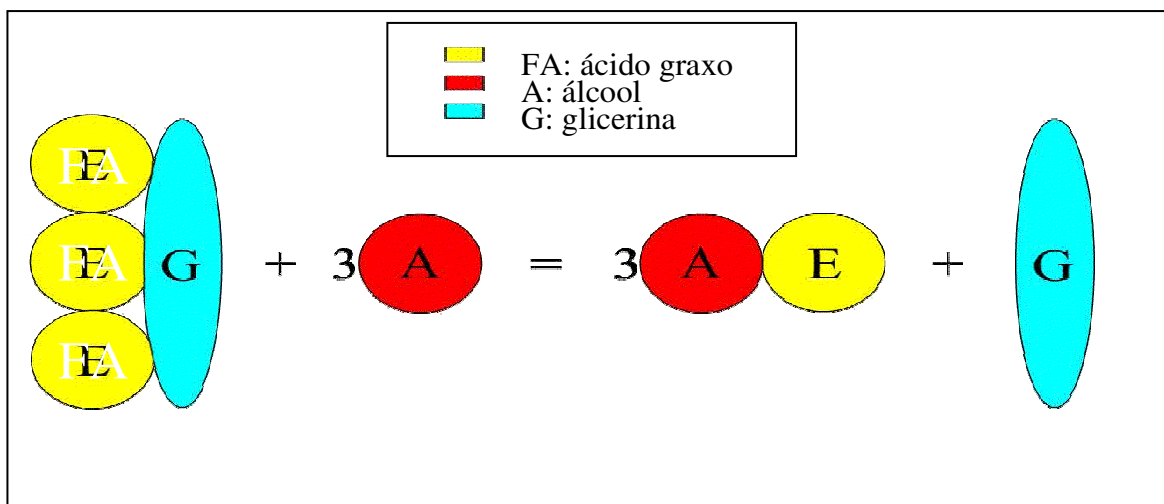
Transesterificação ou alcoólise é a reação de uma gordura ou de um óleo com um álcool dando origem a uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol. Um catalisador é geralmente usado para melhorar a taxa da reação e, portanto, o rendimento. Devido à reação ser reversível, um excesso de álcool é usado a fim de deslocar o equilíbrio para os produtos. Entre os álcoois que podem ser usados no processo de transesterificação, encontram-se metanol, etanol, n-propanol ou n-butanol. O metanol e o etanol são usados mais freqüentemente, principalmente o metanol por causa de suas vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia polar e curta). Na prática, a razão entre álcool e triacilglicerídeo necessita ser mais elevada que a estequiométrica (3:1) a fim de deslocar o equilíbrio a um rendimento máximo do éster [MA *et. al.*, 1999 *apud* SILVA,2008].

A transesterificação é o processo mais utilizado. Pode ser realizado com catalisadores básicos, ácidos ou enzimáticos. Esse nome é dado quando a matéria-prima original é um éster, que é o caso dos triacilglicerídeos (óleos vegetais ou gorduras animais), por isso esse nome de transesterificação. São compostos por uma molécula de glicerol combinada com três moléculas de ácidos graxos. Geralmente é conduzida em excesso de álcool, para deslocar o equilíbrio para a formação de ésteres, devido à sua reversibilidade. Os produtos da reação são 3 moléculas de éster (biodiesel) e uma molécula de glicerol. Os R_1 , R_2 e R_3 são cadeias carbônicas longas (usualmente entre 14 e 22 átomos de carbono com até 3

ligações duplas), e R', em geral, uma cadeia curta (até 4 átomos de carbono, predominando as cadeias de 1 e 2 átomos – Figura 2.14) [MACEDO *et. al.*, 2004].



(a)



(b)

Figura 2.14- Modelo ilustrativo da reação geral de transesterificação (a) e (b).
Fonte: Silva, (2007).

Como essa reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool (3 mols) para forçar o equilíbrio para o lado do produto desejado. A estequiometria para a reação é de 3:1 (álcool/lipídio). Contudo, na prática, essa relação é de 6:1 para aumentar a geração do produto [LEE *et. al.*, 2004]. Somente álcoois simples (cadeia curta), tais como metanol, etanol, propanol, butanol e amil-álcool, podem ser usados na transesterificação. O metanol é mais freqüentemente utilizado por

razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade), mas em compensação é muito difícil o seu manuseio, por ser tóxico e muito caro. Contudo, o etanol está se tornando mais popular, pois ele é renovável e muito menos tóxico que o metanol e levando em conta que o Brasil é um dos maiores produtores de etanol. Os catalisadores são normalmente utilizados para acelerar a reação, podendo ser básico, ácido ou enzimático. O hidróxido de sódio é o catalisador mais usado tanto por razões econômicas como pela sua disponibilidade no mercado. As reações com catalisadores básicos são mais rápidas do que com catalisadores ácidos. O tipo de catalisador, as condições da reação e a concentração de impurezas numa reação de transesterificação determinam o caminho que a reação segue. Na transesterificação com catalisadores básicos, água e ácidos graxos livres não favorecem a reação. Assim, são necessários triacilglicerídeos e álcool desidratado para minimizar a produção de sabão. A produção de sabão diminui a quantidade de ésteres e dificulta a separação entre o glicerol e os ésteres. Nos processos que usam óleo *in natura*, adiciona-se álcali em excesso para remover todos os ácidos graxos livres [LEE, 2004 *apud* SILVA,2008].

A seguir são mostrados os tipos de transesterificações:

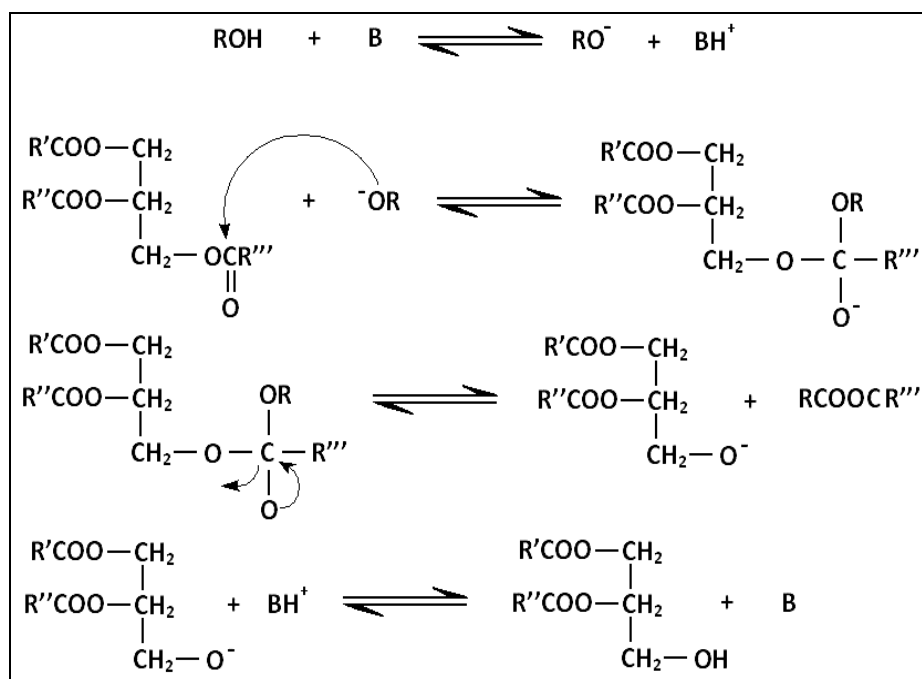
a) Transesterificação por Catálise Básica homogênea

As bases que podem ser usadas na reação de transesterificação são: NaOH, KOH, carbonatos e alcoóxidos, tais como metóxido de sódio, etóxido de sódio, propóxido de sódio e butóxido de sódio [MA *et. al.*, 1999 *apud* SILVA,2008].

O mecanismo da transesterificação dos óleos vegetais catalisada por bases é mostrado na Figura 2.15.

A primeira etapa é a reação da base com o álcool, produzindo um alcoóxido e protonando o catalisador. O ataque nucleofílico do alcoóxido no grupo da carbonila do triacilglicerídeo gera um intermediário tetraédrico, a partir do qual o alquiléster e o ânion correspondente do diglicerídeo são formados. Ao final, o catalisador é desprotonado, regenerando-se, assim, a espécie ativa, que pode agora reagir com uma segunda molécula do álcool, começando um outro ciclo

catalítico. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos pelo mesmo mecanismo a uma mistura de alquilésteres e glicerol [SILVA, 2008].



R''= glicerídeo R'= cadeia carbônica de ácidos graxos R= grupo alquil do álcool.

Figura 2.15- Mecanismo de transesterificação por catálise básica .

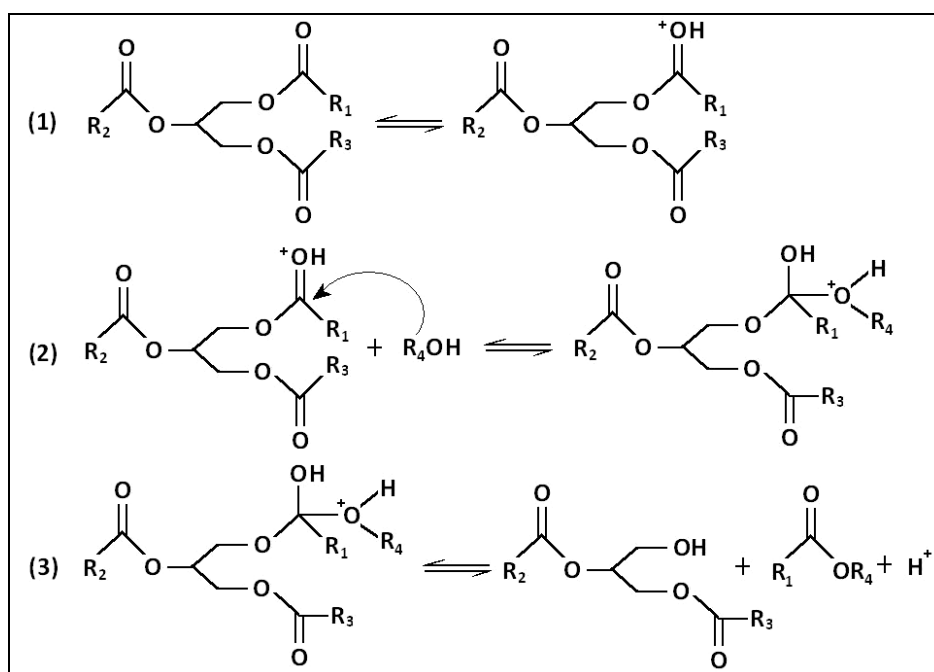
Fonte: Silva, (2008).

Ainda que represente a rota tecnológica mais utilizada para produção do biodiesel, o emprego do NaOH e KOH exige matéria-prima de baixa acidez para evitar o consumo improdutivo do álcool e formação de sabão. Uma desvantagem adicional dessa rota tecnológica é a formação de água no meio reacional, decorrente da pré-solubilização dos hidróxidos no álcool para produção do alcóxido correspondente que atua como verdadeiro catalisador da transesterificação. A presença de água favorece, inevitavelmente, a formação de sabão paralelamente a sua conversão em ésteres, gerando dificuldades de purificação, formação de emulsão e perdas de rendimento [SILVA, 2008].

b) Transesterificação através de catálise ácida homogênea

O processo de transesterificação catalisada por ácidos de Brønsted utiliza preferencialmente os ácidos sulfônico e sulfúrico. Estes catalisadores dão rendimentos muito elevados em alquiléster, mas as reações são lentas, requerendo, tipicamente, temperaturas acima de 100°C e mais de 3 h para alcançar conversão completa [CANAKCI *et.al.*, 2005 *apud* SILVA,2008].

O mecanismo da transesterificação dos óleos vegetais catalisada por ácido (Figura 2.16) é similar à esterificação com a diferença que o reagente é um triacilglicerídeo ao invés do ácido graxo. A protonação do grupo da carbonila do éster conduz ao carbocátion(1) que, após um ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico(2), que elimina o glicerol para formar um novo éster, e para regenerar o catalisador H⁺ (3).



R₄= cadeia carbônica da alquil álcool R₁,R₂,R₃= cadeia carbônica de ácidos graxos

Figura 2.16 - Mecanismo da reação de transesterificação catalisada por ácido.

Fonte: Silva, (2008).

De acordo com esse mecanismo, o ácido carboxílico pode ser formado através da reação do ácido graxo com a água que se encontra na mistura reacional. Isso sugere que uma transesterificação catalisada por ácido deve ser realizada na ausência de água, a fim de evitar a formação dos ácidos carboxílicos que reduzem

os rendimentos dos alquilésteres [SILVA, 2008]. Além do problema relacionado ao tempo de reação, a contaminação com ácidos residuais pode gerar corrosão nos motores fazendo-se necessário a eliminação completa desses ácidos, o que implica em muitas etapas de purificação [CANAKCI *et. al.*,1999].

c)Transesterificação Catalisada por Enzimas

Em processos enzimáticos, são utilizadas as lipases (glicerol éster hidrolases), que são enzimas cuja função é catalisar a hidrólise de gorduras e óleos vegetais, com a subsequente liberação de ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e glicerol livre. Estas enzimas também podem atuar como catalisadores de acidólise, aminólise, alcoólise(transesterificação), esterificação e interesterificação [SILVA, 2008].

As lipases estão presentes em organismos vivos, plantas, fungos e bactérias, onde desempenham o papel fundamental da degradação dos lipídios. Como biocatalisadores apresentam algumas vantagens importantes sobre os catalisadores clássicos, tais como especificidade, regioselectividade e a enantioselectividade, que permite a catálise das reações com um número reduzido de subprodutos necessitando de condições brandas de temperatura e pressão [FACIOLI *et. al.*,1998 e UOSUKAINEN *et. al.*, 1998]. Como desvantagens podemos citar custos, disponibilidade no mercado, tempo de reação proibitivo para um processo industrial.

Os aspectos comuns dos estudos nesta área, consistem em otimização das condições da reação (solvente, temperatura, pH, tipo de microorganismo que gera a enzima, etc.) a fim de estabelecer características apropriadas para uma aplicação industrial [OBREGÓN, 2004]. Estudos sobre a imobilização de diversas enzimas foram realizados utilizando caulinita porosa como suporte. Foi apontado que, para todos os exemplos pesquisados, a enzima suportada é sempre mais ativa que a livre em condições reacionais comparáveis. Os autores justificam a maior eficácia do sistema heterogêneo devido à maior disponibilidade dos sítios ativos das enzimas quando confinadas nos poros do sólido, uma vez que em sistema homogêneo ocorre a formação de agregados, ficando os sítios não disponíveis no interior dos mesmos [CHEN *et. al.*, 2001 e WATANABE *et. al.*,2005].

d) Transesterificação utilizando a catálise heterogênea

A transesterificação por catálise homogênea é a rota tecnológica predominante no meio industrial para a produção do biodiesel [XIE e HUANG, 2006 *apud* SILVA, 2008].

O processo de produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos, sendo eles ácidos ou básicos, começou a ser investigado pelo fato de não necessitar de uma etapa de neutralização para remoção dos catalisadores, além da possibilidade de reutilização do catalisador no processo [XIE e HUANG, 2006 *apud* SILVA, 2008].

Diversos estudos relacionados à transesterificação de triacilglicerídeos citam a utilização de zeólitas como catalisadores heterogêneos. Bayense *et. al.* (1996), *apud* Silva (2008) estudaram a transesterificação metílica de óleo de soja utilizando como catalisadores as zeólitas ETS-4 e ETS-10 (titanosilicatos). Foram verificadas conversões de 85,7% para a zeólita ETS-4 e de 52,6% para ETS-10, a 220°C e 90 minutos de reação.

2.3.9.4.1 EFEITOS QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

a) Temperatura

A transesterificação pode ocorrer em diferentes temperaturas, dependendo do óleo e do álcool usado. Geralmente, é recomendada temperatura próxima ao ponto de ebulição do álcool. Entretanto a reação pode ser realizada à temperatura ambiente [SILVA, 2008].

Encinaar *apud* Silva (2008), investigou a influência da temperatura na transesterificação, usando 1% em peso de metóxido de sódio (como catalisador) e metanol numa concentração de 15% p/p à 25, 40, 55 e 60°C. As conversões de ésteres foram 86%, 90%, 93% e 94%, respectivamente. Os autores concluíram, então, que a conversão do éster aumenta com o aumento da temperatura, sendo o ponto limite a temperatura de ebulição do álcool.

b) Intensidade de Agitação

Na reação de transesterificação, os reagentes formam inicialmente um sistema líquido bifásico. À medida em que os ésteres são formados, estes atuam como um solvente mútuo para os reagentes, formando um sistema monofásico. A influência da intensidade de agitação é mais significativa no início da reação, tornando-se insignificante à medida que uma única fase é formada. A compreensão dos efeitos da agitação sobre a cinética da transesterificação é uma ferramenta valiosa no processo de aumento de escala [SILVA, 2008].

c) Razão molar dos reagentes

Uma das variáveis mais importantes que afeta o rendimento do éster é a razão molar entre o álcool e o triacilglicerídeo. A relação estequiométrica para a transesterificação requer três mols do álcool e um mol de triacilglicerídeo e produz três mols de biodiesel e um mol de glicerol. A relação molar é associada com o tipo de catalisador usado. Por exemplo, segundo Freedman, Pryde e Mounts (1984), uma reação catalisada por ácido necessitou uma relação de 30:1 de butanol em relação ao óleo de soja, enquanto a mesma reação catalisada por base requereu somente uma relação de 6:1 para se conseguir o mesmo rendimento em éster para um dado tempo de reação [FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984].

d) Catalisador

Como já citado anteriormente, os catalisadores alcalinos são os mais efetivos na reação de transesterificação comparado ao catalisador ácido. Os alcoóxidos de sódio são um dos catalisadores mais eficientes usados para esta finalidade, embora o KOH e o NaOH também possam ser usados. A razão pela qual os catalisadores básicos são mais usados comercialmente é porque eles são menos corrosivos ao equipamento industrial do que os catalisadores ácidos. A concentração do catalisador alcalino na escala de 0,5 a 1% em peso leva à conversão de 94 a 99% do óleo vegetal em ésteres. No entanto, o aumento na concentração de catalisador não aumenta a conversão e, ainda, adiciona custos extras porque é necessário removê-lo do meio reacional [SILVA, 2008].

2.3.10 GLICERINA

Segundo Silva (2008), a glicerina é um líquido viscoso, incolor, inodoro, higroscópico e com sabor adocicado. Os termos glicerina ou glicerol são usados alternadamente na literatura, mas seu nome oficial pela IUPAC é propano-1,2,3-triol. A estrutura molecular é mostrada na Figura 2.17.

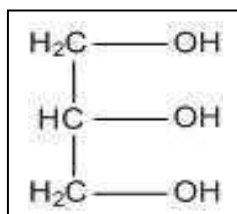


Figura 2.17- Fórmula estrutural da molécula da glicerina.

Fonte: Silva, (2008).

Este composto tem três grupos hidroxílicos (OH) que são responsáveis por sua solubilidade em água. É higroscópico, seu ponto de fusão é 17,8°C, evapora com decomposição a 290°C, é miscível em água, etanol e metanol [www.revistabiodiesel.com.br].

A glicerina ou glicerol é um produto nobre utilizado, por exemplo, na indústria farmacêutica e de cosméticos. Com a consolidação do mercado de biodiesel, haverá aumento significativo da produção mundial de glicerina [www.bndes.gov.br].

A glicerina bruta oriunda do processo de transesterificação para obtenção do biodiesel apresenta água, álcool, sabão e impurezas inerentes à matéria-prima, porém, para o produto ser colocado em mercados nobres, precisa ser purificado. No processo convencional utilizando catálise básica homogênea, a purificação começa com a adição de um ácido inorgânico para neutralizar o catalisador. Então, obtêm-se duas fases, a menos densa onde encontram-se os ácidos graxos, produto da reação do sabão com ácido inorgânico, e a fase mais densa, composta de glicerina, que contém ainda sais provenientes da reação do ácido com o catalisador básico, álcool e água. Após a centrifugação dessa mistura têm-se uma glicerina denominada loira, que passará pelo processo de destilação a vácuo para resultar em um produto com 99% de pureza [PARENTE,2003, apud SILVA, 2008].

Provavelmente, o aumento da oferta de glicerina deverá implicar, em um primeiro momento, redução do seu preço e, até mesmo, fechamento de algumas plantas de produção. Dessa forma, diante da possibilidade de ocorrer uma oferta excessiva de

glicerina no mercado com a produção em larga escala de biodiesel, torna-se prudente considerar a glicerina produzida na transesterificação, para fins de análise de viabilidade do projeto de biodiesel, como um subproduto de baixo valor agregado [www.bndes.gov.br].

A glicerina poderia ser utilizada como um combustível de baixa qualidade em caldeiras, em substituição ao óleo combustível. Porém, a queima da glicerina exige controle de emissões de substâncias tóxicas como a acroleína. Portanto, para fins de análise de viabilidade de projetos de biodiesel, nesse estágio inicial de desenvolvimento do mercado, a receita adicional com a venda de glicerina não purificada deveria ser desconsiderada ou, no limite, considerada igual ao preço do óleo combustível em equivalente energético [www.bndes.gov.br].

2.3.11 ARMAZENAMENTO DO BIODIESEL

Segundo Silva (2008), as características físicas e químicas do biodiesel são praticamente independentes de sua origem, isto é, tais características não dependem da natureza da matéria-prima e do agente de transesterificação, se etanol ou metanol. A estabilidade à oxidação e o ponto de congelamento e névoa do biodiesel podem ser afetados de acordo com a composição de ácidos graxos da matéria-prima.

A característica redox do biodiesel faz deste um agente oxidante para materiais tais como bronze, cobre, lata, zinco. Por esta razão, o contato do biodiesel com esses materiais deve ser evitado [TYSON, 2001]. O biodiesel possui ainda uma elevada solvência em materiais orgânicos. Assim, dois cuidados devem ser tomados. O primeiro é que o biodiesel B100 pode amolecer ou até solubilizar determinados materiais plásticos como borrachas naturais (presentes em veículos mais antigos) ou espumas de poliuretano. Esses materiais podem ser utilizados nas linhas de condução do combustível à câmara de combustão, podendo ser substituídos sem grandes custos por materiais plásticos compatíveis, como teflon, por exemplo [www.facabiodiesel.com.br]. Materiais como polímeros fluorados, teflon, alumínio e aço não reagem com biodiesel e podem ser usados para armazenamento. Além disso, o biodiesel mostra propriedades como solvente, por isso o contato com superfícies, pintadas ou envernizadas, e borrachas pode causar problemas [TYSON, 2001].

O biodiesel deve ser estocado em ambientes secos, limpos e isentos de luz. Os materiais aceitáveis são alumínio, aço, polietileno fluoretado, propileno fluoretado e teflon. Entretanto, não são recomendados chumbo, estanho, zinco e bronze [COSTA e OLIVEIRA, 2006].

Os testes da estabilidade do biodiesel armazenado em condições aceleradas tais como temperaturas elevadas e fluxos de ar ou oxigênio seco mostraram que a oxidação pode afetar a qualidade do combustível com respeito ao índice ácido, viscosidade cinemática e ao índice de peróxidos [DUNN, 2002]. A oxidação aumenta o valor ácido, a viscosidade cinemática e os índices de peróxidos quando o biodiesel é submetido a uma temperatura superior ou igual a 40 °C, excedendo as especificações permitidas pela norma D 6751 da ASTM. Embora o índice de peróxidos não seja especificado pela ASTM, sabe-se que o seu aumento inibe a ignição [CLOTHIER *et. al.*, 1993].

Para manter-se a qualidade do biodiesel como combustível deve-se conhecer as condições ideais para o seu armazenamento, aumentando a sua resistência à oxidação durante o prazo de armazenamento. Os fatores que mais influenciam a oxidação do biodiesel são a presença ou ausência de: ar, temperatura, luz, antioxidantes e o catalisador metálico utilizado [CANAKCI *et. al.*, 1999].

Diversos estudos têm sido realizados para a investigação da resistência à oxidação do biodiesel. O armazenamento sob o nitrogênio atmosférico retarda a oxidação dos ésteres metílicos e etílicos até a temperatura de armazenamento de 50 °C [DUNN, 2005].

Thompson *et. al.* (1998) estudou a extensão da deterioração dos ésteres metílicos e etílicos presentes no biodiesel de canola e observaram a estocagem em vidro e em aço, armazenados à temperatura ambiente, fechado e ao ar livre durante 24 meses. A cada três meses, amostras foram retiradas para medir valores de peróxidos, acidez, viscosidade, densidade e poder calórico. Com o tempo, os ésteres mostraram um acréscimo das propriedades observadas com exceção do poder calórico, que diminuiu. Concluiu-se, utilizando um modelo matemático de regressão, que há deterioração com o tempo. Testes de desempenho detectaram uma diminuição de 2% de potência para os dois tipos de ésteres, redução de 3,2% de fumaça para o éster metílico e acréscimo de 17% para o éster etílico.

Leung *et. al.* (2006) investigou a degradação do biodiesel através de diferentes condições de armazenamento. Foram analisadas doze amostras de biodiesel que foram separadas em três grupos e armazenadas em temperaturas diferentes, onde as variações foram monitoradas durante 52 semanas. Os resultados mostraram que o biodiesel armazenado a 4°C e 20°C degradou em aproximadamente 10%, enquanto que o biodiesel armazenado em temperaturas maiores que 40°C degradou cerca de 40%. Observou-se ainda que a alta temperatura acelerou a degradação juntamente com a água presente nas amostras que induziu à hidrólise, porém o efeito da temperatura foi mais acentuado.

A oxidação de Biodiesel é um processo muito complexo que é afetado por uma variedade dos fatores, incluindo a composição do próprio combustível e as condições do armazenamento. Os diferentes componentes insaturados do biodiesel podem gerar produtos diferentes na degradação. Mesmo ao fazer estudos de precauções apropriadas, a oxidação pode ser retardada, mas não completamente impedida. Apenas uma combinação de uma variedade de métodos analíticos pode esclarecer as complexidades da oxidação do biodiesel. O método do índice da estabilidade de Rancimat ou de óleo é um procedimento comum que pode ser usado para avaliar a influência da composição, dos antioxidantes ou de outros componentes estranhos na estabilidade oxidativa do biodiesel. A espectroscopia na região do infravermelho é um método bastante usado na investigação da oxidação do biodiesel, além da viscosidade cinemática e do valor ácido [KNOTHE, 2007].

2.3.12 O CENÁRIO DO BODIESEL

O diesel de petróleo, largamente utilizado nos dias atuais, apresenta grande potencial de poluição, por conter enxofre e nitrogênio. Os óxidos derivados destes compostos, juntamente com os produtos da combustão (CO e CO₂), contribuem para este potencial poluidor. As preocupações de ordem ambiental têm sido cada vez maiores, no sentido de diminuir a poluição, a fim de não prejudicar o desenvolvimento de gerações futuras [SANTOS, 2007].

O biodiesel, por sua vez, comparado ao óleo diesel, não possui enxofre, reduzindo em 90% as emissões de fumaça e em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Assim, sua combustão não gera estes compostos poluentes e, além disso, é produzido a partir de fontes biológicas renováveis e pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação [LIMA, 2004].

O biodiesel pode ser um importante produto para exportação e para a independência energética nacional, associado à geração de emprego e renda nas regiões mais carentes do Brasil. Destaca-se que o Brasil importa, anualmente, cerca de 40 milhões de barris de óleo diesel, o que representa uma despesa na nossa balança comercial de pelo menos 1,2 bilhões de dólares [LIMA, 2004].

Em 2001, o Brasil importou 20% do óleo diesel consumido. O Brasil é um país de destaque no cenário mundial de biocombustíveis. Na década de 70 foi implementado o Programa Nacional do Álcool – PRÓÁLCOOL para abastecer com etanol, de forma extensiva, veículos movidos normalmente a gasolina. Entre erros e acertos, esse programa apresentou um saldo positivo, pois as metas, apesar de muito ambiciosas, foram atingidas e superadas, demonstrando, sobretudo, a potencialidade brasileira para produção de biomassa para geração de energia [LIMA, 2004]. Então, substâncias oriundas da biomassa, especialmente o biodiesel, têm chamado bastante atenção, não só pelas propriedades químicas e físicas, mas também pela possibilidade de, a partir dele, constituir uma alternativa para se obter um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto [FAGUNDES *et. al.*, 2005].

No início dos anos 90, o processo de industrialização do biodiesel foi iniciado na Europa. Portanto, mesmo tendo sido desenvolvido no Brasil, o principal mercado produtor e consumidor de biodiesel em grande escala foi a Europa [MAY *et. al.*, 2006].

As refinarias de petróleo da Europa têm buscado a eliminação do enxofre do óleo diesel. Como a lubricidade do óleo diesel mineral dessulfurado diminuiu muito, a correção tem sido feita pela adição do biodiesel, já que sua lubricidade é extremamente elevada. Esse combustível tem sido designado, por alguns distribuidores europeus, de “Super Diesel” [MAY *et. al.*, 2006].

A Alemanha estabeleceu um expressivo programa de produção de biodiesel a partir da canola (colza), sendo hoje o maior produtor mundial de

biodiesel, com 2 bilhões de litros por ano. Não existe obrigatoriedade de mistura ao diesel, mas o biocombustível é vendido nos postos até mesmo puro, o que exige uma adaptação especial dos veículos de passeio.

O modelo de produção na Alemanha, assim como em outros países da Europa, tem características importantes. Nesse país, os agricultores plantam a canola para nitrogenar naturalmente os solos exauridos daquele elemento e dessa planta extraem óleo, que é a principal matéria-prima para a produção do biodiesel. Depois de produzido, o biodiesel é distribuído de forma pura, isento de qualquer mistura ou aditivção. Esse país conta com uma rede de mais de 1.000 postos de venda de biodiesel. Nesses postos, uma mesma bomba conta com dois bicos, sendo um para óleo diesel de petróleo e o outro, com selo verde, para biodiesel. Grande parte dos usuários misturavam, nas mais diversas proporções o biodiesel com o diesel comum, até ganhar confiança no biodiesel, cerca de 12% mais barato. Esse menor preço é decorrente da isenção de tributos em toda a cadeia produtiva do biodiesel [LIMA, 2004].

Com capacidade de 460 mil toneladas por ano, a França é atualmente o segundo maior produtor europeu de biodiesel. As motivações e os sistemas produtivos na França são semelhantes aos adotados na Alemanha, porém o combustível é fornecido no posto já misturado com o óleo diesel de petróleo na proporção atual de 5%. Contudo, esse percentual deverá ser elevado para 8%. Atualmente, os ônibus urbanos franceses consomem uma mistura com até 30% de biodiesel [LIMA, 2004].

A grande motivação dos Estados Unidos para o uso do biodiesel é a qualidade do meio ambiente. Os americanos estão se preparando, com muita seriedade, para o uso desse combustível especialmente nas grandes cidades. A capacidade de produção estimada é de 210 a 280 milhões de litros por ano. A percentagem que tem sido mais cogitada para a mistura no diesel de petróleo é a de 20% de biodiesel, mistura essa que tem sido chamada de B20. Os padrões para o biodiesel nos Estados Unidos são determinados e fixados pela norma ASTM D-6751.

2.3.13 O BIODIESEL NO MUNDO

O biodiesel vem sendo extensamente utilizado na Europa, principalmente na Alemanha e na França, que aproveitam os excedentes de óleo de colza. Essa cultura teve forte expansão como consequência da Política Agrícola Comum, de 1991. O objetivo dessa política foi eliminar o excesso de produção de óleos comestíveis, sem eliminar os subsídios concedidos aos agricultores. Como consequência, as áreas que superavam os limites estabelecidos na legislação foram dedicadas a culturas não alimentárias, de forma a não perder o direito a receber os subsídios. Obviamente, o óleo destinado a fins energéticos foi uma alternativa interessante para eles.

No ano de 1991, foi produzido o primeiro lote de 10 t de biodiesel na Alemanha, a partir de óleo de colza. O álcool utilizado na Europa é o metanol, que pode ser adquirido a preço muito competitivo, em função da instalação de várias fábricas no Oriente Médio. O outro óleo utilizado na Europa para a produção de combustíveis é o de girassol. Outros países que vêm produzindo biodiesel na Europa são, especialmente, a Bélgica, a Itália, a Áustria e a Tcheco-Eslováquia.

Nos EUA, o programa de biocombustíveis vem se desenvolvendo com intensidade desde a primeira crise do petróleo. A ênfase desses programas foi colocada na utilização do álcool etílico produzido a partir do milho, orientado para as misturas com a gasolina. A partir de finais da década de 90, vem se desenvolvendo um programa de fomento ao uso do biodiesel, obtido a partir da soja e da colza.

A Malásia pretende inaugurar, ainda no corrente ano, uma grande fábrica de biodiesel a partir de óleo de palma. A Argentina possui várias fábricas que processam óleo de soja. Outros países que pretendem percorrer o caminho dos biocombustíveis são os restantes países europeus e vários asiáticos [www.biodieselbr.com].

2.3.14 O BIODIESEL NO BRASIL

A utilização de combustíveis líquidos obtidos de vegetais cultivados foi novamente lembrada como alternativa interessante para o Brasil, como

oportunidade nas crises do petróleo de 1973 a 74 e, especialmente, de 1979 a 80. Várias universidades brasileiras se dedicaram a estudar a produção de combustíveis substitutivos do diesel, que aproveitassem diversas matérias primas de origem vegetal. A experimentação com a transesterificação no Brasil foi iniciada na Universidade Federal do Ceará, em 1979, com o objetivo, de desenvolver as propostas do Prof. Melvin Calvin (Prêmio Nobel de Química), apresentadas no Seminário Internacional de Biomassa, em Fortaleza, em 1978 [PARENTE, 2003].

No entanto, a prioridade política foi concedida, naquele momento, para o desenvolvimento do programa do álcool (PROÁLCOOL), que teve seu auge em meados da década de 80. A complexidade de montar um programa de produção, processamento e distribuição do combustível alternativo, sem o apoio oficial, determinou que a crise transcorresse sem que o programa de combustíveis alternativos para o diesel fosse implantado.

O Prof. Goldemberg (1988) *apud* Silva (2007) sinalizou para as vantagens de instalar uma indústria de combustíveis derivados dos óleos vegetais. No entanto, ele alertou para a necessidade de obter-se bons rendimentos agrícolas, já que, de outra forma, o gasto de energia nas operações de colheita e de transporte da matéria-prima seria muito elevado.

O combustível normalmente utilizado para o transporte de cargas e passageiros no Brasil é o diesel de petróleo, que é importado em elevada proporção, em função das limitações da capacidade de refino. O aproveitamento dos óleos vegetais transesterificados como combustíveis, permitiria evitar a importação de diesel de petróleo, fortalecendo a independência energética do País. Ao mesmo tempo, constituiria uma forma de evitar a colocação desses óleos nos mercados mundiais, que se apresentam deprimidos pelo excesso de oferta.

O modelo de transporte que mais expandiu no Brasil foi o rodoviário, que foi privilegiado como escolha estratégica. Do ponto de vista da eficiência energética, esse tipo de transporte não é o mais aconselhável, sendo que os outros modais de transporte, o ferroviário e o hidroviário, também utilizam atualmente o diesel como principal combustível.

A escassez de petróleo estimulou a realização de diversos estudos que aconselharam a utilização de biocombustíveis, como substitutos do combustível

diesel. Um dos documentos mais representativos foi o relatório do MIC (1985) sobre o uso de combustíveis líquidos como substitutos do diesel de petróleo. A principal conclusão desses estudos foi que os óleos vegetais representam uma alternativa tecnicamente viável, sendo que sua rentabilidade depende da relação de preços em cada momento.

O novo combustível pode ser misturado ao diesel de petróleo em qualquer proporção, ou pode ser utilizado em forma pura. Já os motores das pequenas usinas termelétricas em localidades muito distantes e afastadas dos circuitos comerciais, por serem comparativamente poucos e consumirem grandes volumes de combustível, poderão sofrer adaptações que possibilitem a utilização dos óleos vegetais “in natura” [www.biodieselbr.com].

2.3.15 PERSPECTIVAS DO BIODIESEL NO BRASIL

O Brasil vem produzindo soja em resposta à intensa demanda por proteínas que podem ser obtidas desse grão, para a produção de rações para aves e porcos. A principal demanda por farelos é da Europa e do Japão. O óleo resultante passou a ser consumido internamente ou ser exportado. No entanto, o mercado mundial para óleos vegetais ficou muito concorrido com a expansão da canola na Europa, no Canadá, na Índia, na China e na Austrália. Outras oleaginosas que sofreram forte expansão foram a soja, na Argentina e no Paraguai, e o girassol na Europa Oriental. Porém, o fato que mais contribuiu para desestabilizar o mercado foi a entrada do óleo de palma da Malásia e da Indonésia. Nos próximos anos, prevê-se um acirramento da concorrência, com a expansão da produção do óleo de palma na Ásia e no Brasil.

A produção de biodiesel representa uma possibilidade interessante para aproveitar os enormes excedentes de óleo vegetal. O farelo de soja deverá encontrar mercados receptivos na alimentação das criações intensivas, sendo que, para os países produtores de soja, a produção de óleo continuará a desempenhar um papel associado à produção de concentrados protéicos.

A produção de biodiesel no Brasil recebe incentivo através do programa PRÒBODIESEL lançado em outubro de 2002, com o objetivo de viabilizar a

produção de misturas de 2% de éster (B5) até 2005, passando para 10% de éster (B10), até 2010 e com 20% de éster (B20) até 2020 [www.biodieselbr.com].

2.4 CATALISADORES

2.4.1 DEFINIÇÃO

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade da reação, diminuindo a energia de ativação necessária para os reagentes atingirem o complexo ativado, ou seja, são substâncias que aumentam a velocidade para atingir o equilíbrio químico das reações [QUILLET, 1989].

As características de um catalisador são as seguintes:

1º) O catalisador não sofre alteração permanente na sua massa ou composição. Mesmo que participe do complexo ativado, é integralmente recuperado no final da reação.

2º) A ação catalítica só é possível quando existe afinidade química entre os reagentes. Isso significa que não há catalisador que faça, por exemplo, a água reagir com o monóxido de carbono.

3º) Se a reação for reversível (os produtos reagem entre si formando novamente os reagentes) até atingir um equilíbrio: reagentes produtos, a adição de um catalisador irá aumentar igualmente as velocidades das reações direta e inversa. O catalisador não desloca o equilíbrio.

As propriedades fundamentais dos catalisadores são:

- Não muda a composição de equilíbrio nem o valor da constante de equilíbrio;
- É específico para uma determinada reação;
- Não tem relação estequiométrica com os produtos formados;
- Diminui a energia de ativação da reação;
- A velocidade de reação é função da concentração do catalisador [QUILLET, 1989].

2.4.2 HISTÓRICO DA CATÁLISE

Os catalisadores têm sido utilizados pelo ser humano por mais de 2000 anos. Os primeiros usos mencionados de catalisadores foram a produção do vinho, queijo e pão. Descobriu-se que era sempre necessário adicionar uma pequena quantidade da batelada anterior para fazer a nova batelada. Todavia, foi somente em 1835 que Berzelius começou a reunir as observações de antigos químicos sugerindo que pequenas quantidades de uma origem externa poderiam afetar grandemente o curso de reações químicas. Esta força misteriosa atribuída à substância foi chamada catalítica. Em 1894, Oswald expandiu a explicação de Berzelius ao afirmar que catalisadores eram substâncias que aceleravam a velocidade de reações químicas sem serem consumidas. Em mais de 150 anos desde o trabalho de Berzelius, os catalisadores têm desempenhado um importante papel econômico no mercado mundial. Apenas nos Estados Unidos, as vendas de catalisadores de processo em 1996 chegaram a US\$ 1 bilhão, sendo usado principalmente no refino de petróleo e na fabricação de produtos químicos [www.wikipedia.org/wiki/Catalisador].

2.4.3 CLASSIFICAÇÃO DAS REAÇÕES CATALÍTICAS

De acordo com o número de fases do sistema reacional, Quillet (1989), classifica as reações catalíticas em:

- **Homogênea:** quando o sistema reagente e catalisador são monofásicos;
- **Heterogênea:** quando o sistema reagente e catalisador são polifásicos;
- **Autocatálise:** quando o catalisador é um dos produtos da reação.

CATÁLISE HOMOGENEA: O catalisador forma com um dos reagentes um composto intermediário. Este composto necessita de menos energia de ativação para prosseguir a reação e, conseqüentemente, a velocidade da reação aumenta.

CATÁLISE HETEROGENEA: O catalisador absorve as moléculas dos reagentes em sua superfície. Isso enfraquece as ligações nessas moléculas, facilitando a

formação do complexo ativado, o que diminui a energia de ativação e aumenta a velocidade da reação.

AUTOCATÁLISE: uma reação é dita de autocatálise quando um dos seus produtos age como catalisador da reação. No início, a reação é bastante lenta. Porém, à medida que os produtos começam a se formar e o produto catalisador começa a agir, a velocidade da reação aumenta consideravelmente.

Uma outra classificação de catalisadores pode ser feita em função da sua superfície. Neste caso, tem-se :

- **Catalisadores sem superfície definida** – são aqueles cuja superfície não é definida, isto é, são constituídos de um gás, um líquido geralmente viscoso ou material vítreo depositado sobre um suporte inerte ou ativo em relação aos outros constituintes ou ao substrato catalítico (material que fica em contato com o catalisador).
- **Catalisadores com superfície definida** – são sólidos nos quais a natureza e o valor da área da superfície constituem a propriedade fundamental, característica da sua atividade [QUILLET, 1989].

2.4.4 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DOS CATALISADORES

Segundo Ciola (1981), um catalisador comercial deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa (vida útil longa) e se, por qualquer fenômeno perdê-la, ser possível restaurá-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exeqüível (regeneração fácil).

Dos catalisadores industriais apenas uma pequena minoria é constituída de uma substância pura. A maioria, porém, têm na sua composição outros constituintes em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade.

Outros catalisadores são depositados sobre materiais geralmente inertes (suportes) que lhes conferem maior resistência mecânica, ou ainda, permitem

uma distribuição homogênea de um componente ativo caro sobre grande superfície de um material barato.

Há certas substâncias que possuem uma ação inversa a de um catalisador, ou seja, diminuem a velocidade da reação, aumentando a energia de ativação. Tais substâncias são denominadas inibidores. A principal utilização dos inibidores é na conservação de alimentos, bebidas, remédios, cosméticos e toda espécie de produtos perecíveis [QUILLET, 1989].

Pode-se destacar como as principais aplicações industriais dos catalisadores:

- Síntese do amoníaco;
- Refinação do petróleo;
- Hidrogenações em química fina;
- Oxidações seletivas;
- Produção de gás de síntese;
- Eliminação NO_x;
- Isomerizações de parafinas e de alquilaromáticos;
- Produção de éteres;
- “Cracking” catalítico;
- MTBE (alquilação do isobuteno com olefinas);
- Painéis catalíticas nos automóveis;
- Síntese do metanol;
- Eliminação NO_x/SO_x em fontes fixas;
- Produção de olefinas e biodiesel;
- Dimerização de Olefinas;
- Polimerização do Etileno;
- Polimerização do Propileno;
- Polimerização do cloreto de vinil;
- Hidrotratamentos em refinação "Hidrocracking".

2.4.5 CATALISADORES PARA OBTENÇÃO DO BODIESEL

Segundo Arzamendi (2007) *apud* Lima (2008), a maior parte dos processos de produção do biodiesel, utilizam catalisadores homogêneos, tais como hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH), que são solúveis em álcool. No entanto, o uso destes compostos exige que algumas etapas sejam executadas ao longo do processo produtivo: o biodiesel bruto precisa ser neutralizado, dando origem a águas residuárias, os catalisadores não podem ser reutilizados e favorecem a formação de emulsões.

Estes problemas podem ser atenuados com o uso de catalisadores heterogêneos. Por isso, há um crescente interesse na possibilidade de substituir os hidróxidos alcalinos por catalisadores sólidos heterogêneos, insolúveis em álcool, com isso a purificação dos produtos (biodiesel e glicerol) da reação é simplificada, como também há possibilidade da reutilização do catalisador e, conseqüentemente, menores custos de produção.

2.4.5.1 UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES HOMOGÊNEOS PARA OBTENÇÃO DO BODIESEL

Um dos métodos mais comuns para produção de biodiesel é a transesterificação de óleos e gorduras vegetais ou animais, utilizando álcool de cadeia curta, geralmente, o metanol ou etanol, na presença de um catalisador alcalino. Comercialmente, a rota prioritária de produção do biodiesel tem sido a catálise alcalina homogênea. Seu amplo uso deve-se principalmente à sua eficiência alcalina e ao seu baixo custo [CONCEIÇÃO *et. al.*, 2005 *apud* LIMA, 2008].

Por outro lado, a catálise homogênea possui algumas limitações devido à formação de sabão pela neutralização dos ácidos graxos livres presentes no óleo. Essas limitações são: dificuldades nas etapas de purificação do biodiesel e seu alto custo relativo, consumo do catalisador e menor rendimento do biodiesel. Além disso, têm-se a impossibilidade de reutilização do catalisador e contaminação do biodiesel pelo mesmo [ALMERINDO *et. al.*, 2008].

2.4.5.2 UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA OBTENÇÃO DO BODIESEL

De acordo com Corma (1995) *apud* Lima (2008), cerca de 90% dos processos catalíticos na indústria química utilizam catalisadores heterogêneos por vantagens significativas, como:

- Menor contaminação dos produtos;
- Facilidade de separação do catalisador do meio reacional;
- Possibilidade de reaproveitamento do catalisador;
- Diminuição dos problemas de corrosão.

Segundo Rocha e Almeida Neto (2007), *apud* Lima (2008), a comparação dos processos de produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos e homogêneos revela que os catalisadores heterogêneos apresentam um consumo de energia superior aos catalisadores homogêneos. Em uma análise comparativa é importante considerar o número de vezes em que esses catalisadores heterogêneos podem ser reutilizados na reação e, então, ponderar os gastos energéticos com base no número de reutilizações.

Segundo Lima (2008) e Silva (2007), os catalisadores heterogêneos encontram-se em fase de desenvolvimento e necessitam, portanto, ainda serem estudados, tanto sob a ótica da sua eficiência, quanto aos seus aspectos ambientais e econômicos. Esses catalisadores minimizam os custos de separação e purificação dos produtos e podem ser reutilizados. Além disso, sabão não é formado através da neutralização dos ácidos graxos livres.

2.5 ARGILAS

2.5.1. DEFINIÇÃO

As argilas são rochas sedimentares formadas pela alteração dos silicatos de alumínio de origem magmática, metamórfica ou sedimentar [ABREU, 1973].

Souza Santos (1975), que no seu livro “Ciência e Tecnologia de Argilas”, apresenta os principais fundamentos e aspectos tecnológicos sobre as argilas,

define argila como uma rocha natural, de granulação fina, terrosa, que geralmente quando umedecida com água adquire certa plasticidade. São essencialmente formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Também define argila como sendo uma rocha finamente dividida, constituídas por argilominerais, geralmente cristalinos, mas podendo também conter minerais que não são considerados argilominerais (calcita, dolomita, quartzo e outros), matéria orgânica e outras impurezas.

As argilas (Figura 2.18) são caracterizadas por:

- Possuírem um elevado teor de partículas de diâmetro abaixo de 2 μm .
- Adquirirem geralmente propriedades plásticas quando pulverizadas e umedecidas.
- Serem duras e rígidas, após a secagem e adquirirem a dureza do aço após queima a temperaturas elevadas (acima de 800°C).
- Possuírem capacidade de troca de cátions entre 3 meq e 150 meq por 100 g de argila [SOUZA SANTOS, 1975].



(a)



(b)

Figura 2.18: Amostras da argila (a) na forma bruta e (b) na forma moída (#200).

Segundo Gomes (1988) o termo argila é, de fato, utilizado com vários sentidos: para o ceramista, a argila é um material natural que quando misturado com água, em quantidade adequada, se converte numa pasta plástica; para o petrologista, a argila é um agregado de partículas minerais muito finas e não identificáveis a olho nú; para o mineralogista, a argila designa mineral ou mistura de minerais em que dominam os chamados argilominerais que são silicatos

hidratados em que podem participar cátions como Al, Fe, Mg, K, entre outros, apresentando uma granulometria muito fina.

Em um conceito moderno, as argilas são compostas essencialmente de partículas extremamente pequenas de um ou mais membros de um certo grupo de substâncias denominadas argilominerais, que possuem uma estrutura relativamente complicada, gerando uma capacidade de troca reversível para cátions orgânicos, inorgânicos e organometálicos [FREIRE, COSTA e NEVES, 2003].

Uma das muitas qualidades das argilas é a de reter e trocar cátions e ânions, afim de compensar uma deficiência de carga na estrutura. Essa deficiência pode ser devido às substituições isomórficas que ocorrem em porcentagem moderada (até cerca de 15%) de silício por alumínio e ferro nas posições tetraédricas e a população das posições octaédricas pode ser formada por alumínio, ferro, magnésio, lítio e outros [FREIRE, COSTA e NEVES, 2003].

2.5.2 ARGILOMINERAIS

Segundo Souza Santos e Vieira Coelho (1988), quimicamente os argilominerais são considerados silicatos de alumínio hidratados, podendo conter certo teor de elementos alcalinos e alcalinos-terrosos (como magnésio, ferro, cálcio, sódio, potássio e outros) de estrutura cristalina em camadas lamelares ou de estrutura fibrosa.

Os argilominerais são os minerais constituintes das argilas [SOUZA SANTOS, 1975]. Eles pertencem à classe mineral dos silicatos, tendo arranjo dos tetraedros SiO_4 em forma de folhas e com a relação Si:O de 2/5, sendo assim pertencentes à família dos filossilicatos (do grego: phyllon = folha) [DANA, 1969], os filossilicatos podem ser definidos como silicatos contendo folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição Si_2O_5 , em que cada tetraedro individual está ligado aos tetraedros vizinhos por meio de três vértices comuns. Os quatro vértices do tetraedro podem apontar para qualquer sentido e as folhas tetraédricas são ligadas na “unidade estrutural” às folhas octaédricas, ao grupo de cátions coordenados ou a cátions individualizados [BAILEY *et.al.*, 1971].

Em uma definição mais recente de argilomineral como filossilicatos, Valenzuela Diaz e Souza Santos (2001), afirmaram que os argilominerais que

pertencem à família dos filossilicatos contém folhas tetraédricas bidimensionais contínuas de composição T_2O_5 , (onde $T = Si, Al, Be...$) com os tetraedros ligados por três vértices comuns e com o quarto vértice apontando para qualquer direção. As folhas tetraédricas estão ligadas, na unidade estrutural, às folhas octaédricas ou grupos de cátions coordenados ou a cátions individuais.

De forma geral, em um argilomineral, os elementos químicos mais freqüentes são: Si, O, Al, Fe, Mg, Ca, K e Na, em forma de íons [GRIM, 1968] que se pode comparar “geometricamente” com as esferas de arranjo, em modelos tridimensionais de estruturas, sendo estas esferas unidades construtoras de minerais argilosos [GOMES, 1988]. As camadas existentes nos argilominerais são constituídas por folhas que estruturalmente são de dois tipos: tetraédricas ou octaédricas [MOORE e REYNOLDS, 1989]. Nas tetraédricas o cátion principal é o Si^{4+} , podendo o Al^{3+} substituí-lo com freqüência e também o Fe^{3+} mais raramente, como mostra a Figura 2.19.

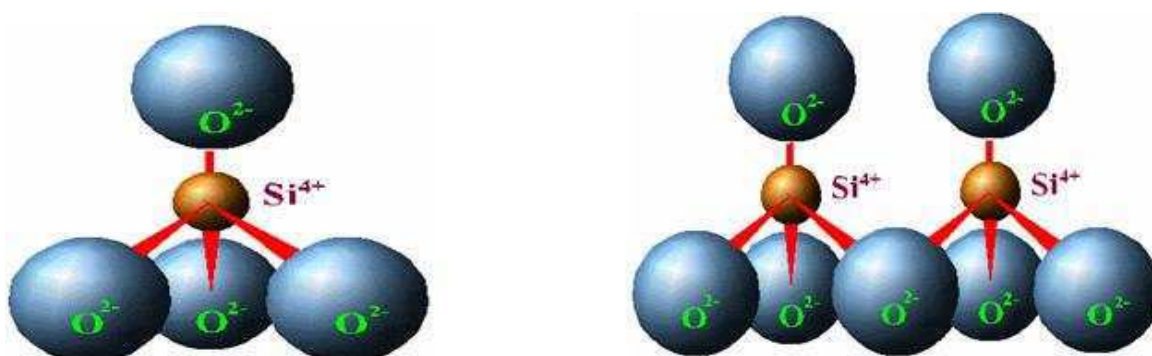


Figura 2.19: Folhas tetraédricas (compostas de tetraedros individuais compartilhados por 3 ou 4 oxigênios).

Fonte : Silva, (2005).

Já as folhas octaédricas, representadas através da Figura 2.20, podem ser analisadas como dois planos de oxigênios empacotados e os cátions ocupando os sítios octaédricos resultantes entre dois planos. Esses cátions geralmente são: Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} [MOORE e REYNOLDS, 1989].

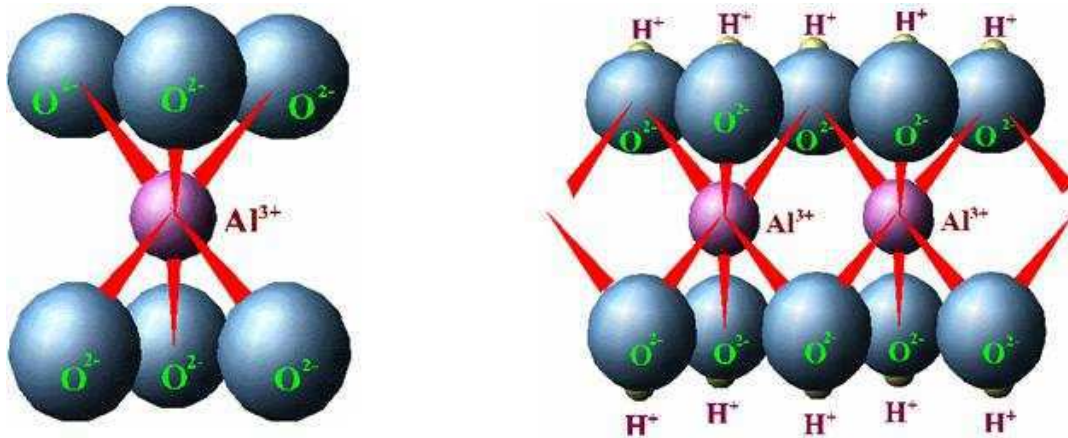


Figura 2.20: Folhas de octaedros (compostas de octaedros individuais que compartilham lados compostos de oxigênio e ânions hidroxila, tendo geralmente Al, Mg, Fe³⁺ e Fe²⁺ como cátions).

Fonte : Silva, (2005).

As folhas formam unidades estruturais denominadas camadas t-o ou t-o-t (t= tetraédrica e o= octaédrica), que na ausência de substituições isomórficas seriam eletricamente neutras e formam estruturas estáveis nas quais as folhas estão unidas somente pela ligação de Van der Waals. Sabendo-se que esta ligação é fraca, podemos esperar que tais estruturas possuam clivagem excelente, deslizamento fácil e com sensação gordurosa ao manusear [DANA, 1969].

Segundo o Comitê Internacional para o Estudo de Argilas há a recomendação de uma subdivisão em duas classes gerais para os argilominerais cristalinos. Na primeira, leva-se em consideração os silicatos cristalinos estruturados em camadas ou lamelas, e na segunda os silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. No caso da primeira classe ainda dividindo-se em dois grupos ou famílias: Camadas 1:1 ou Difórmicos ou Camadas 2:1 ou Trifórmicos [MACKENZIE, 1959]. Sendo assim, um argilomineral com camada 1:1 simboliza ter uma folha tetraédrica e uma octaédrica. Já outro argilomineral com camada 2:1 terá duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica [NEUMANN *et. al.*, 2000].

Segundo Valenzuela-Díaz *et. al.* (1992) os argilominerais são classificados em grupos, em função da composição química ou das características da estrutura cristalina, ou seja, conforme se organizam as diferentes celas unitárias. Assim, temos:

- (a) Grupo da caulinita;
- (b) Grupo da serpentina;

- (c) Grupo das micas;
- (d) Grupo das esmectitas;
- (e) Grupo das vermiculitas;
- (f) Grupo da clorita;
- (g) Grupo da paligorsquita;
- (h) Camadas mistas.

2.5.3 ARGILAS ESMECTÍICAS

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire, quando umedecido com água, certa plasticidade. As argilas são rochas constituídas por argilominerais e por minerais acessórios. Quimicamente os argilominerais são formados essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio. Caulins, bentonitas, ball-clays, argilas refratárias, flints-clays e terras fuller são tipos especiais de argilas industriais que têm definições particulares, que podem apresentar variações, quer devido ao emprego tecnológico da argila, quer devido à origem geológica ou à composição mineralógica da argila [SOUZA SANTOS, 1992].

O grupo de argilas com maior variedade de empregos industriais é o das bentonitas (argilas esmectíticas), por causa das suas interessantes propriedades físico-químicas. Dos argilominerais esmectíticos, a montmorilonita é o mais abundante.

Os argilominerais do grupo das esmectitas (antigo grupo das montmorilonitas) são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica (chamadas de camadas 2:1), unidas entre si por oxigênios comuns às folhas. As folhas são contínuas nas direções dos eixos a e b e estão empilhadas umas sobre as outras com maior ou menor ordem, segundo o tipo de argilomineral esmectítico (Figuras 2.21 e 2.22). As camadas 2:1 estão ligadas frouxamente entre si e moléculas de água podem penetrar entre elas, separando-as e podendo as deixá-las livres (quando a distância interplanar atinge valores superiores a 40,0Å) [RAY e OKAMOTO, 2003].

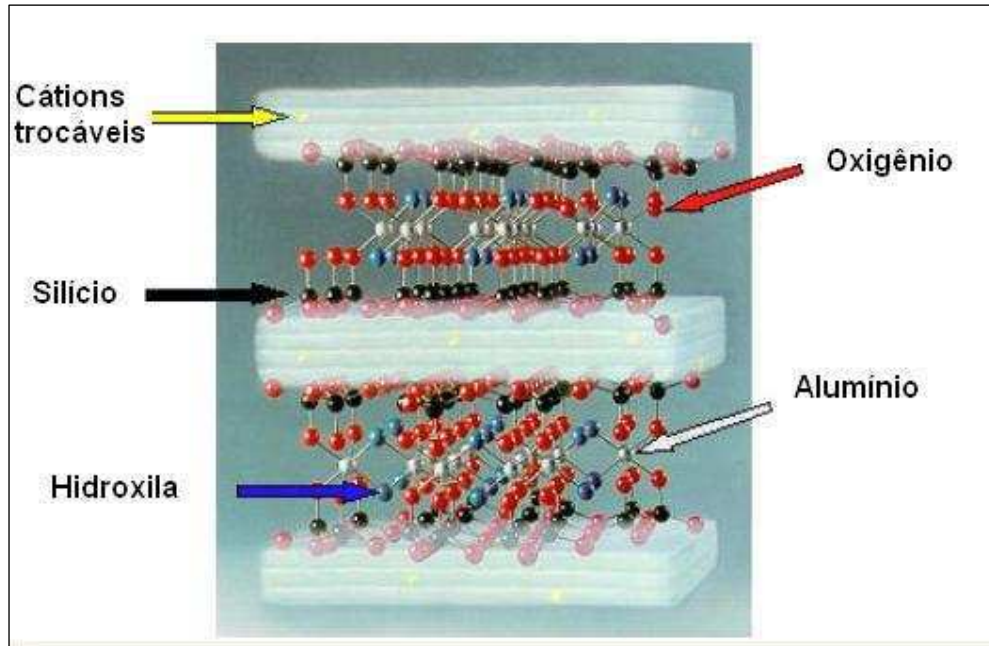


Figura 2.21: Esquema da estrutura cristalina do argilomineral esmectítico.
 Fonte: Silva, (2005).

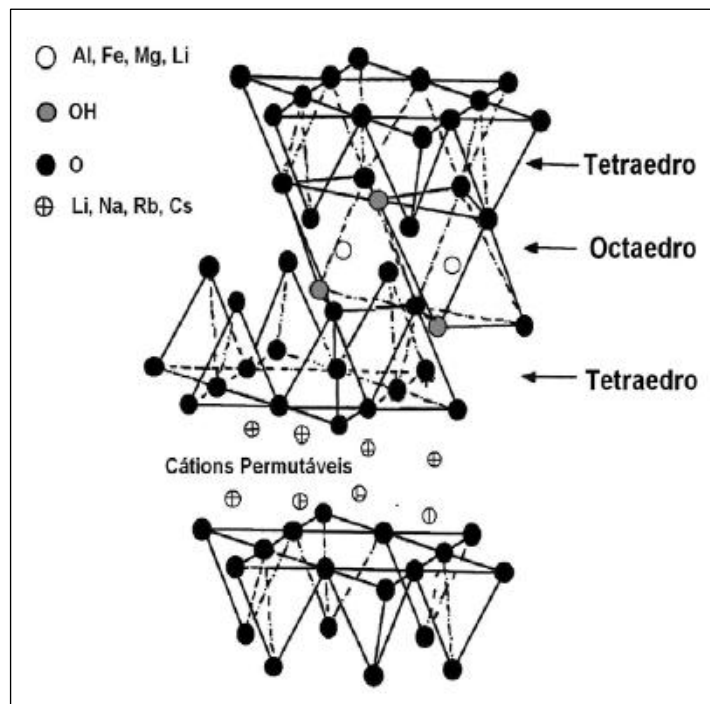


Figura 2.22: Diagrama esquemático da estrutura cristalina das esmectitas.
 Fonte: Adaptada de Ray e Okamoto, (2003).

Pode haver substituições isomórficas em porcentagem moderada (até cerca de 15%) de silício por ferro e alumínio nas posições tetraédricas e para as posições octaédricas pode ocorrer substituição do alumínio por ferro e magnésio,

isoladamente ou em combinação. Todas as posições octaédricas (das seis posições por cela unitária) podem ser preenchidas (formas trioctaédricas: saponita, sauconita e hectorita), ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas: montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoita). Dadas estas substituições, as camadas 2:1 ficam desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas de cerca de 0,66 cátion monovalente por cela unitária; deficiência essa que é equilibrada por cátions hidratados entre as camadas estruturais, principalmente Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Al^{3+} , H_3O^+ e Fe^{3+} [GRIM, 1968]. No Anexo 1, estão apresentadas a subdivisão natural do argilomineral do grupo da esmectita: esmectitas dioctaédricas e trioctaédricas [SOUZA SANTOS, 1992].

Segundo José (2003) citado por Silva (2005), uma argila esmectítica lamelar seca pode ser descrita por três unidades estruturais e pelo arranjo dessas unidades no espaço: a primeira unidade é a camada (partícula cristalina elementar), no caso das esmectitas de espessura de 10Å e de diâmetro entre 1 e 2 µm; a segunda unidade é o tactóide que é constituído pelo empilhamento das camadas elementares; a terceira unidade é o aglomerado, constituído por vários tactóides. Os aglomerados se organizam em “cachos” (clusters). Para cada tipo de unidade estrutural existe um tipo correspondente de porosidade. De acordo com Teixeira (2001), existem os microporos correspondentes ao empilhamento das camadas elementares, com diâmetro de até 20Å. Há também, os mesoporos (20 a 400Å), correspondentes aos poros intertactóides, causados pelo arranjo das partículas dos tactóides. E finalmente os macroporos (>500Å), poros interaglomerados que podem existir nos “cachos”, correspondentes aos espaços vazios deixados pelos aglomerados.

2.5.3.1 IMPORTÂNCIA DOS CÁTIOS TROCÁVEIS NAS ARGILAS ESMECTÍICAS

Em suspensões aquosas, os cátions interlamelares da argila podem permutar com os íons da solução, estes íons são então chamados de cátions trocáveis (CT). A quantidade de cátions adsorvidos à argila é expressa em

miliequivalentes por cem gramas de argila e é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC) [VAN OLPHEN, 1977]. A CTC e os CT são importantes propriedades das argilas esmectíticas, já que influem poderosamente nas suas propriedades físico-químicas e tecnológicas [REIS, 2004]. Logo, os cátions trocáveis dos argilominerais constituem as variáveis mais importantes para a determinação das propriedades de interesse industrial das esmectitas.

As argilas podem ser chamadas de homoiônicas ou monocatiônicas quando um único tipo de cátion constitui a maior parte dos cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ni^{2+}) e heterocatiônicas ou policatiônicas quando há diferentes proporções significativas dos vários cátions. As esmectitas mais freqüentes são: (a) homocatiônica em sódio (por exemplo, esmectitas de Wyoming, EUA), (b) homocatiônica em cálcio (por exemplo, as esmectitas de Mississipi, EUA), (c) policatiônicas (a maioria das ocorrências, como é o caso das esmectitas brasileiras encontradas no município de Boa Vista, Paraíba, Figura 2.23 e 2.24) [FRANCO, 2003].

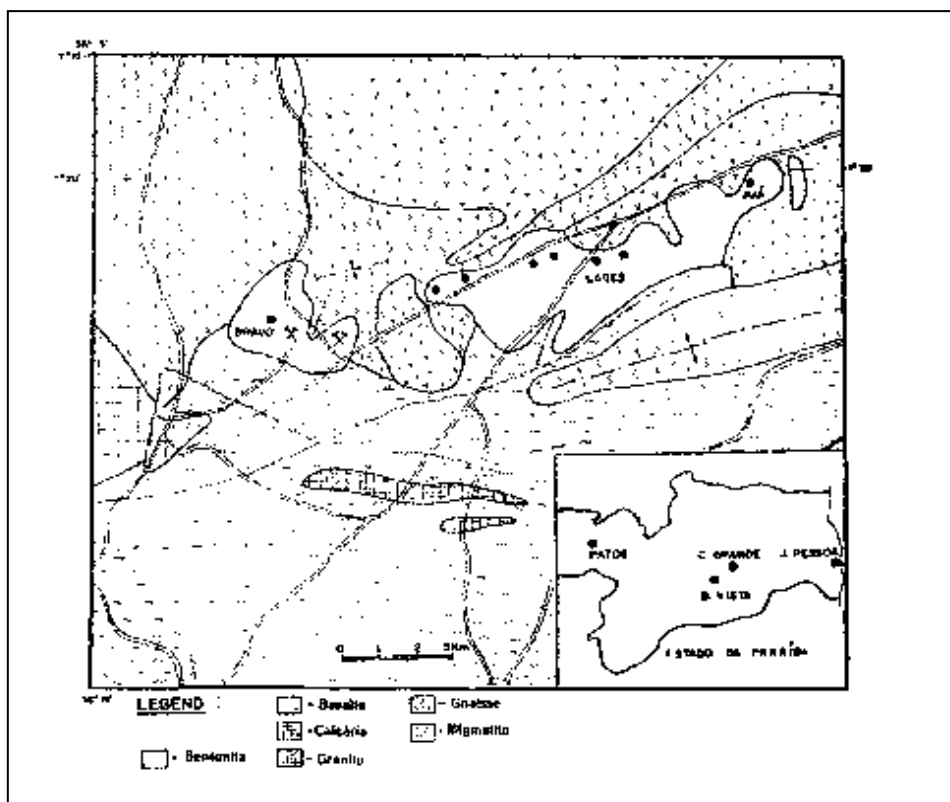


Figura 2.23: Mapa Geológico da região de bentonita, PB.
Fonte: Gopinath, 1988 apud Silva, (2005).

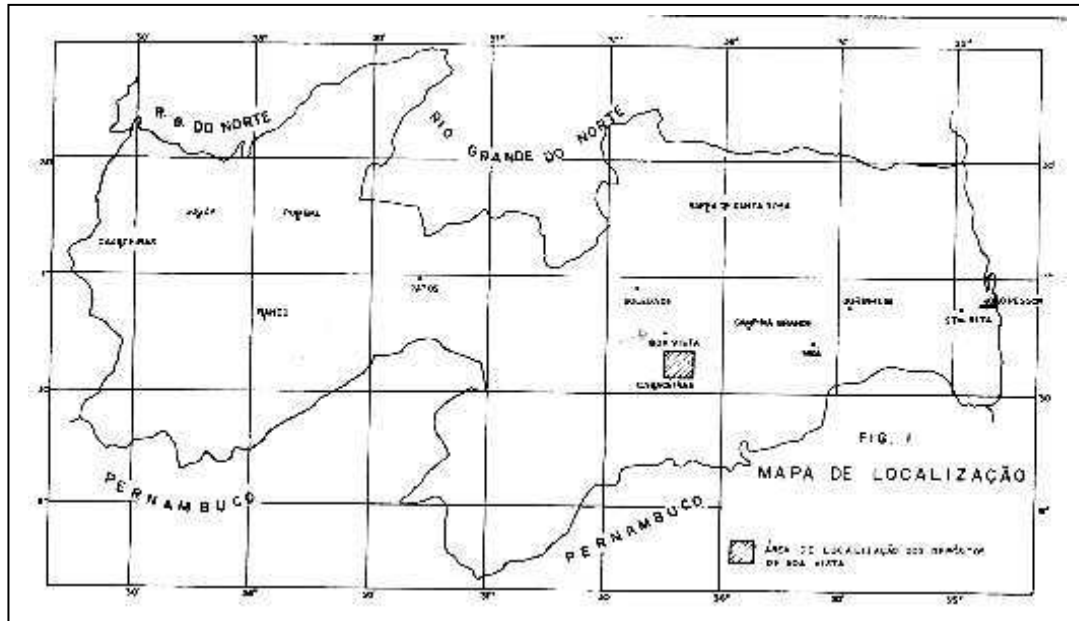


Figura 2.24: Localização esquemática dos depósitos de argilas de Boa Vista.
 Fonte: Gopinath, 1988, apud Silva, (2005).

As esmectitas sódicas são usadas como componentes tixotrópicos de fluidos para perfuração de poços de petróleo e água [WRIGHT, 1992], ligantes para areias para moldes de fundição de peças metálicas [BOLGER, 1996], ligantes para minérios de ferro e manganês [WRIGHT, 1992], granulados para disposição de rejeitos de animais domésticos [O'DRISCOLL, 1992], impermeabilização de lagos e disposição de materiais tóxicos [HARRIES-REES, 1993], matéria-prima para argilas organofílicas [RECK, 2000], componentes de rações animais [SAEED, 1996] e mais uma centena de usos menores.

As esmectitas cálcicas e as policatiônicas são usadas principalmente como ligantes em areias de fundição, para obtenção de esmectitas que incham em água; por meio de reação química de troca catiônica com carbonato de sódio [SOUZA SANTOS, 1992] e para obtenção de argilas ativadas com ácidos inorgânicos, para a produção industrial de argilas para descoloramento de óleos [SANTAREM, 1993].

Industrialmente se efetuam diversos tipos de trocas catiônicas. Assim, no Brasil e em outros países que não dispõem de esmectitas naturalmente sódicas, se efetuam trocas catiônicas por sódio [VALENZUELA-DÍAZ e SOUZA SANTOS, 1994].

2.5.3.2 OCORRÊNCIAS DAS ARGILAS ESMECTÍICAS

As reservas de esmectitas no Brasil totalizaram, em 2004, cerca de 123 milhões de toneladas, das quais 44,4% são relativas às reservas medidas. Com relação às reservas lavráveis temos os seguintes índices: a Bahia representa cerca de 7,49%, a Paraíba chega a cerca de 8,63%, o Piauí contribui com aproximadamente 40,50%, o Paraná apresenta cerca de 24,27%, o Rio de Janeiro representa aproximadamente 7,51% e São Paulo contribui com cerca de 11,59%. Em se tratando das reservas brutas e beneficiadas temos a seguinte relação: 93,03% PB, 0,23% PI, 0,28% PR e 6,45% RJ, já para a reserva beneficiada temos: 89,50% PB, 0,10% PI e 10,40% SP [Anuário Mineral Brasileiro, 2005].

Em relação à produção interna, a Paraíba tem sido o principal Estado produtor desse bem mineral, tanto bruto quanto beneficiado, onde hoje atuam nove empresas de mineração, conforme ilustra na Tabela 2.8.

Tabela 2.8: Empresas beneficiadoras de esmectitas na Paraíba.

EMPRESAS	LOCALIZAÇÃO
BENTONISA- Bentonita do Nordeste S/A	Boa Vista
BUN -Bentonit União Nordeste	Campina Grande e Boa Vista
DOLOMIL- Dolomita Minérios Ltda	Campina Grande
DRESCON S/A- Produtos de Perfuração	Boa Vista
EBM- Empresa Beneficiadora de Minérios Ltda	Pocinhos
MIBRA Minérios Ltda	Pocinhos
NERCON	Boa Vista
SOLEMINAS	Soledade
PEGNOR-Pegmatitos do nordeste Ltda	Soledade
MPL-Mineração de Pedra Lavrada Ltda	Soledade

Fonte: Silva, (2005).

Segundo Baraúna, citado por Barbosa (2005), com relação ao nordeste brasileiro, destaca-se a Província Estrutural Borborema, com uma superfície de aproximadamente 380.000 km², que se estende do Estado de Sergipe ao Estado do Ceará, englobando várias ocorrências sedimentares, onde são registradas

importantes ocorrências de argilas esmectíticas da formação Campos Novos. Os depósitos sedimentares que contêm argilas esmectíticas nos sítios de Bravo, Lajes e Juá, distrito de Boa Vista, estão localizados a 60 km da cidade de Campina Grande, no Estado da Paraíba (Figura 2.25).



Figura 2.25 Argila em estado natural no pátio de uma empresa da PB de beneficiamento.

A descrição completa e mais detalhada sobre as ocorrências de argilas (Figura 2.26) esmectíticas encontra-se no sumário mineral do DNPM.



Figura 2.26 Ocorrência geológica de argilas esmectíticas no Estado da PB.

2.5.4 CAMPOS INDUSTRIAIS DAS ARGILAS

Em praticamente todos os campos industriais, as argilas são utilizadas nos processos de fabricação ou servem como matérias-primas fundamentais ou alternativas para alguns segmentos das indústrias de processamento químico. Também são objeto de estudo da engenharia química, da química e da ciência e tecnologia dos materiais [VALENZUELA-DÍAZ *et. al.*, 1992].

Grande número das argilas industriais utilizadas no mercado interno, provém de jazimentos brasileiros, havendo entretanto, importações de argilas especiais. Apesar de grande parte dessas argilas serem ainda importadas, já existe o emprego parcial de argilas nacionais para alguns desses usos (puras ou misturadas), visando diminuir o preço de custo do processo industrial da argila importada [SILVA *et. al.*, 2000].

Existem produtos industriais em que entram argilas, quer como matéria-prima fundamental, quer específica, ou então como componente acessório ou alternativo. As argilas são materiais interessantes para as indústrias porque são encontradas em abundância na natureza e, portanto, têm um baixo custo.

O Brasil possui atualmente indústrias que utilizam argilas de diversos tipos [SILVA *et. al.*, 2000]:

- Indústria cerâmica – usa argilas na fabricação de cerâmica vermelha (tijolos, telhas, ladrilhos de piso, lajes e material ornamental), argilas brancas (material sanitário, louça doméstica, azulejos e pastilhas, porcelana doméstica, de laboratório e técnica), material refratário (sílico-aluminosos e aluminosos).
- Indústria de borrachas e plásticos – que as utilizam como cargas ativas e inertes.
- Indústria metalúrgica – que usa as argilas como aglomerantes de areias de modelagem para fundição de metais e para pelotização de minérios de ferro.
- Indústria agrícola (utiliza argilas como diluentes primários e secundários pós-inertes) – para inseticidas e pesticidas.
- Indústria de óleos comestíveis e de derivados do petróleo - utiliza argilas como agentes descorantes de óleos vegetais e minerais.

- Argilas utilizadas como agentes tixotrópicos em lamas para a perfuração de poços de sondagem de petróleo e de água (artesianos).
- Argilas especiais utilizadas como catalisadores no craqueamento de petróleo para a produção de gasolina.
- Argilas utilizadas com finalidades específicas, como por exemplo, na manufatura de minas de lápis, como carga para sabão e tecidos, como pigmentos para tintas, na fabricação de cimentos e de produtos farmacêuticos.

2.5.5 IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES DAS ARGILAS PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Algumas propriedades das argilas estão diretamente relacionadas com suas aplicações, e segundo Abreu (1973), são elas:

- **Tamanho das partículas:** as argilas são constituídas por partículas fracamente agregadas, que se dispersam na água, permitindo a separação das partículas maiores (que sedimentam), das menores (que se mantêm em suspensão coloidal).
- **Plasticidade:** é a propriedade que têm as argilas, quando molhadas, de se deixarem moldar conservando as formas que lhe são dadas. A plasticidade aumenta com a fineza da argila e com a presença de matéria húmica.
- **Retração:** a argila contrai-se pela secagem em função da perda de água e conseqüentemente aproximação das partículas. O índice de contração varia com a natureza das argilas; as de partículas mais finas sofrem maior contração.
- **Refratariedade:** propriedade na qual a estrutura não é modificada quando submetida a altas temperaturas. O ponto de fusão das argilas depende da sua constituição química. As argilas de alto ponto de fusão são chamadas refratárias e correspondem às de natureza caulínica; as montmorilonitas e as illitas têm menor ponto de fusão.

- **Tixotropia:** as argilas coloidais dispersas na água, numa adequada concentração, adquirem o estado de gel, solidificando-se quando ficam em repouso; se sofrerem uma agitação, passam novamente ao estado de sol. Esse fenômeno está relacionado com as argilas de partículas extremamente finas do grupo das esmectitas e tem grande importância prática no preparo de lamas para uso em perfuração de poços de petróleo, destinadas a prevenir desabamentos das paredes do poço em perfuração e a conduzir os detritos de rochas para fora do poço e, ainda, para mantê-los em suspensão quando ocorrer uma paralisação da sondagem [ABREU, 1973].

2.5.6 ARGILA NA CATÁLISE

As argilas naturais possuem uma baixa capacidade para reações catalíticas em meios polares ou não-polares. As propriedades estruturais destes materiais podem ser modificadas por métodos de ativação para produzir catalisadores com alta acidez, alta área específica, alta porosidade e termicamente estáveis. A ativação ácida de minerais argilosos é um dos métodos propostos mais efetivos para produzir materiais ativos para adsorção e catálise.

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

as propriedades de superfície sob diferentes condições de ativação [RODRIGUES, *et. al.*, 2006].

A literatura reporta que as argilas pilarizadas e as argilas ácidas são sólidos microporosos, preparados a partir de tratamentos químicos e térmicos em argilas esmectíticas. Tais materiais, bem como as sílico-alumínicas e as zeólitas podem ser empregadas como catalisadores em um grande número, de reações que necessitam de sítios ácidos. Na maioria dessas reações, a atividade, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores são em grande parte determinados pela sua acidez, ou seja, pela natureza, número, força e densidade de seus sítios de Brønsted (doadores de prótons) e os de Lewis (aceptores de pares eletrônicos) [COELHO, 1992].

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

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

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

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

- ✓ Adsorção de NH₃, a fim de tentar quantificar os sítios ácidos;
- ✓ Espectroscopia na região do infravermelho de amostras das argilas pilarizadas tratadas com NH₃, com o objetivo de observar a natureza dos sítios ácidos presentes;
- ✓ Utilização de uma reação-modelo, no caso a reação de hidroconversão do n- heptano.

Segundo estudos de Coelho (1992), ele coloca em evidência que: a pilarização (tanto pilares-Al quanto com pilares-Ga) aumenta o número de sítios ácidos em relação às argilas não pilarizadas; as argilas pilarizadas com espécies

alumínicas são mais ativas que as mesmas argilas com gálio, sendo no entanto menos seletivas para a produção de isômeros; que o tipo de argila também influencia na atividade e seletividade das argilas pilarizadas; que em comparação com os outros sólidos analisados, as argilas pilarizadas estudadas são geralmente mais ativas e mais seletivas que a sílica-alumina sintética estudada, e menos ativas do que as zeólitas.

2.5.7 ESTUDOS SOBRE ARGILAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Rezende *et. al.* (2005) propôs avaliar a eficiência de argila comercial K-10 como catalisador na produção de biodiesel. O emprego de um processo catalítico heterogêneo pode facilitar a separação do biocombustível do meio reacional e permitir a recuperação do catalisador por filtração. Os resultados mostraram que a ativação da argila por microondas reduz o tempo de ativação de 2 horas para 5 minutos sem alterar a taxa de conversão em ésteres metílicos. O aumento da proporção óleo/catalisador implica em uma diminuição da conversão. Por outro lado, esta é favorecida pelo aumento de temperatura. Além de óleo de soja, o comportamento da argila K-10 foi avaliado na transesterificação de óleo de coco e óleo de linhaça; e na esterificação de ácido esteárico. Este trabalho mostrou a necessidade de ativação prévia da argila para uso como catalisador na reação de transesterificação de óleos vegetais, onde a ativação por microondas proporcionou uma maior agilidade sem o comprometimento da conversão. Pode-se verificar ainda que a proporção óleo/catalisador, a temperatura do banho de aquecimento e o uso de hexano como co-solvente influenciam claramente na taxa de conversão em biodiesel. Adicionalmente, a argila comercial K-10 apresentou potencial promissor na esterificação de ácido graxo, apontando para a necessidade de estudos mais detalhados para esta reação.

2.5.8 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DAS ARGILAS

2.5.8.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Segundo Silva (2008), a análise por fluorescência de raios-X é um método semi-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios-X

detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. Os raios-X emitidos por tubos de raios-X ou gama por uma fonte radioativa, excitam os elementos constituintes, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos e, como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X.

Apesar da análise química não permitir uma avaliação da composição mineralógica e das propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas, mesmo assim, ela fornece dados da composição química fundamentais e de grande utilidade industrial e científica. A composição química típica de argilas provenientes de Boa Vista-PB, foi descrita em detalhes por estudos realizados por Souza Santos (1992). De acordo com a literatura, para argilas bentoníticas “in natura” [SOUZA SANTOS, 1992], espera-se encontrar como resultados teores de óxidos de SiO_2 e Al_2O_3 , perfazendo assim mais de 75%, sendo provavelmente provenientes dos argilominerais e da sílica livre presente nas amostras, além de outros óxidos em menor proporção como: TiO_2 , MnO , P_2O_5 , Na_2O , CaO , MgO , K_2O , dentre outros, dependendo da origem geológica.

2.5.8.2 -DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X permite a identificação da estrutura cristalina, indicando como estão distribuídos os átomos numa determinada estrutura e fornecendo o tamanho médio dos cristalitos, ou ainda determinar a quantidade aproximada de uma certa fase numa amostra. O teor mínimo para a detecção é de

aproximadamente 5% para compostos e 1% para elementos [ARRUDA, 1994, *apud* SILVA, 2008].

Para argilas, os difratogramas de raios-X permitem determinar variações da distância interlamelar das argilas decorrentes dos processos de modificações químicas ou térmicas. Além disso, através dessa é possível confirmar se o material tratava-se realmente de uma argila, podendo ainda adquirir informações quantitativas e qualitativas das fases cristalinas presentes numa amostra.

Os raios-X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano. A produção de raios-X está associada a perdas de energia de elétrons; porém, a quantidade de energia necessária para produzir um quantum de raios-X é muito maior que aquela para produzir um quantum visível. Pois, os comprimentos de ondas dos raios-X são cerca de mil vezes menores que os comprimentos de ondas da luz visível e daí resultam grandes diferenças nas propriedades dos dois tipos de radiação.

Quando uma estrutura cristalina dessa natureza é exposta a um feixe monocromático de raios-X, cada cela unitária produz um efeito de difração dos raios X, desde que as unidades constituintes da cela unitária estiverem paralelas aos raios incidentes. Contudo, o cristal não produz a imagem difratada da cela unitária intensificada por superposições em todas as direções, porque as ondas da radiação X produzida pelas diversas celas unitárias também interferem destrutivamente entre si. Difratogramas de raios-X apresentam a intensidade da difração das radiações nos planos atômicos das amostras em função do ângulo de incidência. Este ângulo é relacionado à distância entre os planos através da lei de Bragg:

$$\lambda = 2.d.\text{sen}\theta$$

Onde: λ = comprimento de onda da radiação;

d = distância interlamelar;

θ = ângulo de incidência

2.5.8.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Segundo Gomes (2005) apud Lima (2008), os compostos orgânicos absorvem energia eletromagnética na região de infravermelho do espectro. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para provocar excitação dos elétrons, mas faz com que os átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. As vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro.

Os espectros de infravermelho são equipamentos utilizados para medir a quantidade de luz absorvida em cada comprimento de onda na região de IV. Nesses instrumentos um feixe de luz é dividido em dois; uma das metades dos feixes passa através de uma célula transparente que contém a amostra em análise, e que pode ser sólida, líquida ou gasosa.

A outra metade passa através de outra célula vazia. O instrumento opera de modo que é possível fazer uma comparação entre a intensidade dos dois feixes, em cada comprimento de onda da região. Se a amostra absorver luz num determinado comprimento de onda, a intensidade do feixe da amostra será menor do que a do feixe de referência. O espectrômetro plota os resultados na forma de um gráfico que mostra a absorção em função da frequência ou do comprimento de onda.

Os materiais de uma forma geral utilizam a técnica de espectroscopia na região do infravermelho para verificarem as bandas de absorção características de cada material. De forma resumida, para as argilas são observadas através dessa técnica os valores para as seguintes absorções características: da presença de hidroxilas, de água adsorvida, das ligações Si-O-Si e da camada octaédrica.

Usualmente, as argilas esmectíticas “in natura” típicas de Paraíba apresentam as seguintes absorções: a 3510 cm^{-1} banda característica da presença de hidroxilas; a 1655 cm^{-1} banda característica de água adsorvida; a 1082 cm^{-1} banda característica de ligações Si-O-Si, e nas faixas de 534 e 476 cm^{-1} banda característica da camada octaédrica, o que apenas vem a confirmar que esta amostra trata-se de uma argila esmectítica [SILVA, 2005].

2.5.8.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para argilas quando se deseja obter informações da estrutura de um material além de permitir a identificação de uma microestrutura utilizando a técnica de difração de elétrons ou a imagem obtida em alta resolução. Podem-se também obter, utilizando o mesmo equipamento, a identificação química qualitativa de pequenas partículas da argila visualizadas pelo microscópio através de emissões de raios-X característicos específicos para cada elemento, através da técnica de energia dispersivas de raios-X (EDX).

2.5.8.5 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

Segundo Silva (2008), a caracterização textural é fundamental para se compreender o comportamento cinético do catalisador, ou seja a atividade catalítica, e exige a determinação dos seguintes parâmetros: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição do tamanho de poros. Os poros são geralmente classificados em três grupos, de acordo com seu tamanho: macroporos (>50 nm), mesoporos (2 a 50 nm) e microporos (<2 nm) [FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1989; BRUNAUER *et. al.*, 1940; SING *et. al.*, 1985].

As isotermas de adsorção de uma substância sobre um adsorvente é a função que relaciona, à temperatura constante, a quantidade de substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa. A determinação experimental de isotermas de adsorção pode ser feita por métodos estáticos ou dinâmicos [GREGG, 1982].

As isotermas são classificadas em seis tipos característicos:

Tipo I são isotermas características de sólidos microporosos com superfície externa relativamente pequena. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando $p/p^{\circ}=1$, dependente do volume de microporos.

Tipo II e III a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $p/p^{\circ}=1$, correspondendo à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas, e ocorrem em sólidos não porosos e macroporosos.

Tipo IV e V correspondem respectivamente às isotermas II e III quando o sólido apresenta mesoporos, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares com adsorvido no estado líquido. Nestas isotermas a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, isto é, existe histerese.

Tipo VI ocorre em degraus, geralmente em superfícies uniformes e não porosas, e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

As isotermas dos tipo III e V são pouco freqüentes. Segundo a classificação da IUPAC podem identificar-se quatro tipos principais de histereses e que correspondem a diferentes estruturas de poros. A Figura 2.27 mostra os tipos de isotermas de adsorção e também os tipos de histereses que são assim definidas:

Tipo H1, caracterizado por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada. Normalmente está associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme, ordenadas regularmente. Isto resulta de uma distribuição de tamanhos de poros praticamente uniforme. Sendo assim, é aceitável usar um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo da distribuição do tamanho de poros.

Tipo H2, em que só o ramo de dessorção é praticamente vertical. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a que corresponde uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida. Por vezes associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo largo (poros em forma de tinteiro). Neste caso não deve usar-se o ramo de dessorção no cálculo da distribuição de poros.

Tipo H3, caracteriza-se por dois ramos da isotérmica assintóticos relativamente à vertical $p/p^0=1$. Está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição de tamanho de poros pode usar-se um modelo de fendas entre placas paralelas.

Tipo H4, caracterizado por dois ramos da isotérmica quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo está também associado a poros estreitos em fenda; o caráter tipo (I) da isoterma é indicativo de microporos.

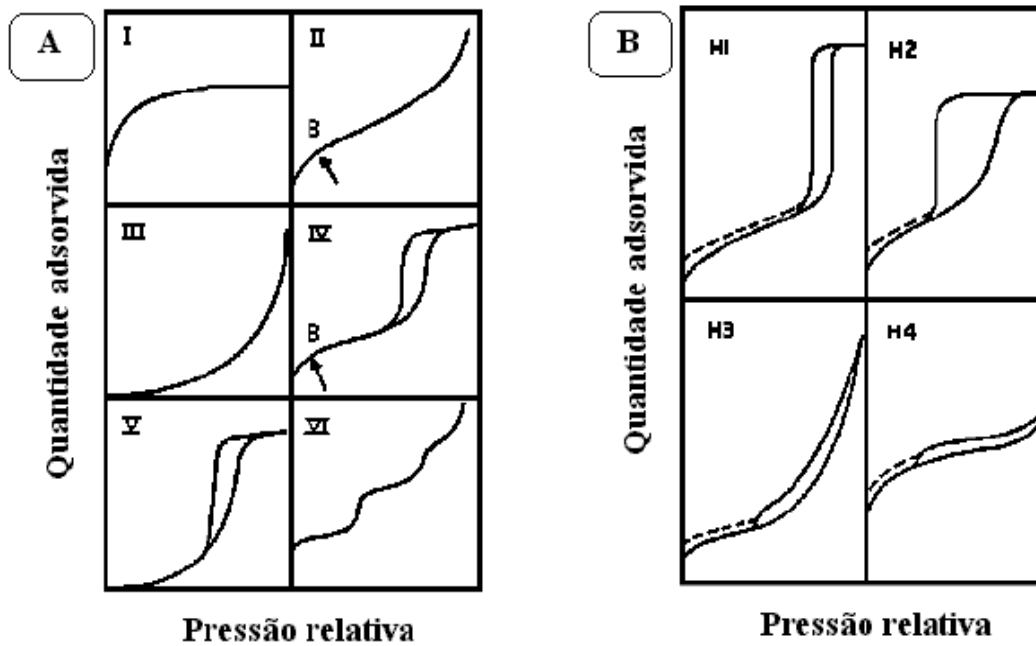


Figura 2.27 - Tipos de isotermas (A) e histereses (B) .

Fonte: Brunauer *et. al.*, 1940; Sing *et..al.*, 1985; Figueiredo & Ribeiro, (1989).

Na literatura, os valores normalmente encontrados da área superficial específica para as argilas ficam na faixa de 105 m²/g na forma “in natura” e acima de 150 m²/g quando tratadas com ácido [RODRIGUES,2006] .

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 A EMPRESA FORNECEDORA DAS ARGILAS

A BENTONISA - Bentonita do Nordeste S.A (Figura 3.1) é uma tradicional indústria de processamento de bentonitas natural e ativada, com atuação no mercado brasileiro desde 1986. Seu principal produto comercial é denominado BENTONGEL e tem aplicação em diversos setores industriais, com destaque nas indústrias de fundição, pelletização de minério de ferro e perfuração de poços de petróleo e artesiano. Para uso doméstico produz areias sanitárias para higiene dos dejetos de animais de estimação.



Figura 3.1 – A empresa BENTONISA- Bentonita do Nordeste S.A.

O alto controle de qualidade realizado no instante da seleção da matéria-prima nas jazidas e durante o processo de fabricação permite a obtenção de um produto com padrão de qualidade dentro das exigências técnicas do mercado. Sempre na busca da excelência, a BENTONISA treina e capacita seu corpo técnico e administrativo aprimorando técnicas e procedimentos para fazer do BENTONGEL um produto com alto padrão de qualidade e competitividade no

mercado nacional e internacional, em conformidade com a norma ISO 9001:2000, certificada pelo Bureau Veritas Quality Internacional-BVQI. Em seus procedimentos produtivos, a BENTONISA atende aos requisitos legais para a prevenção de poluição e redução contínua dos impactos ambientais, de modo que se tenha uma produção em harmonia com o meio ambiente, conferindo-lhe a certificação ISO 14001:2004.

A BENTONISA, uma empresa genuinamente paraibana, vem investindo na pesquisa, inovação tecnológica e na busca de novas aplicações para as argilas bentoníticas por meio do seu Centro de Pesquisas Tecnológicas-CPTECH, apostando na capacidade e talento de profissionais formados nas universidades locais, sem que seja necessária a evasão, na busca de tecnologia, para outros centros. A BENTONISA tem uma produção anual em torno de 60 mil toneladas. Sua matriz/escritório comercial fica localizada na cidade de João Pessoa-PB e a fábrica, na BR 412 - Km 19, município de Boa Vista-PB.

Este trabalho tem significado importante no ponto de vista industrial e acadêmico. Para a empresa, por poder contribuir com o desenvolvimento tecnológico do país, apoiando financeiramente projetos acadêmicos, passíveis de patente, além de inserir no mercado novos produtos a base de argilas desenvolvidos através da interação universidade-empresa; para a academia uma contribuição de um estudo prático que possibilita propostas de trabalhos futuros e pesquisas com argilas bentoníticas da Paraíba aplicáveis a indústria.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 MATERIAIS ARGILOSOS

Foram fornecidos um total de 27 amostras de argilas diferentes para o desenvolvimento dessa pesquisa pela empresa de minerais não metálicos BENTONISA- Bentonita do Nordeste S.A. Esses materiais encontravam-se nas formas “in natura”, sódicas, ácidas e tratadas termicamente.

Segundo a empresa, as argilas “in natura” foram extraídas de diversas localidades da Paraíba, dentre elas pode-se destacar as cidades de Boa Vista-PB, Junco e Cubati (minas Lages, Lagedo, Juá, Junco e Cubati). Na Tabela 3.1, estão descritos esses materiais argilosos.

Tabela 3.1: Argilas “in natura”.

AMOSTRAS	TIPO ARGILAS	ORIGEM
A1	Esmectita “In natura”	Mina Lages/ Boa Vista-PB
A2	Esmectita “In natura”	Mina Lages/ Boa Vista-PB
A3	Esmectita “In natura”	Mina Lages/ Boa Vista-PB
A4	Esmectita “In natura”	Mina Lages/ Boa Vista-PB
A5	Esmectita “In natura”	Mina Lagedo/ Boa Vista-PB
A6	Esmectita “In natura”	Mina Lagedo/ Boa Vista-PB
A7	Esmectita “In natura”	Mina Lagedo/ Boa Vista-PB
A8	Esmectita “In natura”	Mina Lagedo/ Boa Vista-PB
A9	Esmectita “In natura”	Juá/ Boa Vista-PB
A10	Esmectita “In natura”	Juá/ Boa Vista-PB
A11	Esmectita “In natura”	Juá/ Boa Vista-PB
A12	Esmectita “In natura”	Cubati –PB
A13	Esmectita “In natura”	Cubati-PB
A14	Esmectita “In natura”	Cubati-PB
A15	Caulim “In natura”	Junco-PB

As argilas na forma sódica (Tabela 3.2) fornecidas para essa pesquisa, são materiais sódicos naturais e sódicos ativados industrialmente através do carbonato de sódio, via processo convencional (cuja descrição detalhada não foi autorizada pela empresa).

Tabela 3.2: Argilas sódicas.

AMOSTRAS	TIPO ARGILAS	ORIGEM
A16	Esmectita Sódica natural	Argentina
A17	Esmectita Sódica ativada industrialmente	Boa Vista-PB
A18	Esmectita Sódica ativada industrialmente	Boa Vista-PB
A19	Esmectita Sódica ativada industrialmente	Boa Vista-PB
A20	Esmectita Sódica ativada industrialmente	Boa Vista-PB
A21	Esmectita Sódica ativada industrialmente	Boa Vista-PB

As argilas ácidas fornecidas para essa pesquisa (Tabela 3.3), são de materiais de natureza ácida, ativados industrialmente e em laboratório através de processo convencional (cuja descrição detalhada não foi autorizada pela empresa).

Tabela 3.3: Argilas ácidas.

AMOSTRAS	TIPO ARGILAS
A22	Ácida comercial
A23	Ácida comercial importada 1
A24	Ácida comercial importada 2
A25	Ácida ativada em laboratório

Tendo em vista o potencial demonstrado pelos caulins quando ativados termicamente, a empresa forneceu para essa pesquisa, caulins tratados termicamente a 600°C e 1000°C (Tabela 3.4).

Tabela 3.4: Argilas tratadas termicamente.

AMOSTRAS	TIPO ARGILAS
A26	Caulim 600°C (metacaulim)
A27	Caulim 1000°C (metacaulim)

3.2.2 REAGENTES

Para produção do biodiesel foram utilizados os seguintes reagentes:

- Óleo de soja comercial e refinado;
- Álcool Etílico Absoluto 98% Anidro (Merck);
- Álcool Metílico Absoluto 98% Anidro (Merck).

3.3 METODOLOGIA

A metodologia desse trabalho está dividida em cinco etapas:

ETAPA 1- Seleção das Matérias-Primas

ETAPA 2- Composições Estudadas

ETAPA 3- Sistemas para Preparação do Biodiesel

ETAPA 4- Caracterização das Amostras de Argila Seleccionadas

ETAPA 5- Caracterização do Óleo de Soja e do Biodiesel

3.3.1 ETAPA 1- SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

Na primeira etapa foram selecionadas as matérias-primas: amostras de argilas e definido o óleo vegetal a serem transesterificados.

3.3.1.1 SELEÇÃO DAS ARGILAS

As amostras de argilas utilizadas como catalisadores para produção do biodiesel foram selecionadas em duas fases. Na fase 1, foram selecionadas 15 amostras baseadas nas propriedades de teor de umidade (TU) e pH para serem posteriormente testadas nos sistemas S1 e S2. Na fase 2, foram selecionadas 2 amostras, baseadas na propriedade da análise de viscosidade dinâmica, para serem testadas no sistema 3.

3.3.1.1.1 Fase 1: Seleção Inicial das Argilas

De posse das 27 amostras de argilas, fornecidas pela empresa BENTONISA- Bentonita do Nordeste S.A., foi realizada uma seleção baseada no teor de umidade e pH das mesmas. As amostras selecionadas foram testadas nos sistemas S1 e S2. Na Figura 3.2 é mostrado o fluxograma dessa seleção.

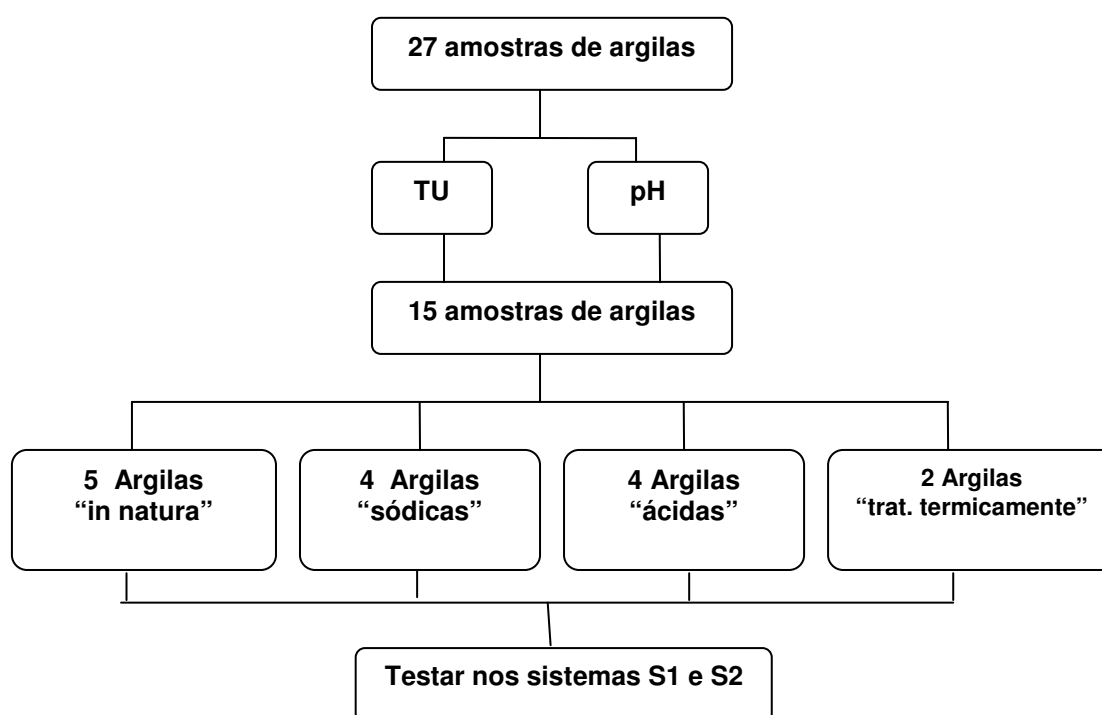


Figura 3.2: Fluxograma demonstrando a seleção inicial das argilas.

Logo, para essa pesquisa foram selecionadas, dentre as 27 amostras de argilas inicial, um total de 15 argilas diferentes a serem testadas como catalisadores na preparação do biodiesel. As amostras selecionadas estariam distribuídas da seguinte forma:

- 5 amostras de argilas “in natura”;
- 4 amostras de argilas sódicas;
- 4 amostras de argilas ácidas;
- 2 amostras de argilas tratadas termicamente.

3.3.1.1.2 Fase 2: Seleção Final das Argilas

Após realizado a seleção das 15 amostras de argilas a serem utilizadas como catalisadores para produção do biodiesel através do sistema S1 e S2, foi realizada uma outra seleção dessas argilas baseada nos efeitos verificados em suas propriedades de viscosidade dinâmica das mesmas. O objetivo foi definir quais seriam as duas argilas que apresentariam melhores propriedades catalíticas. Na Figura 3.3 é apresentado o fluxograma dessa seleção.

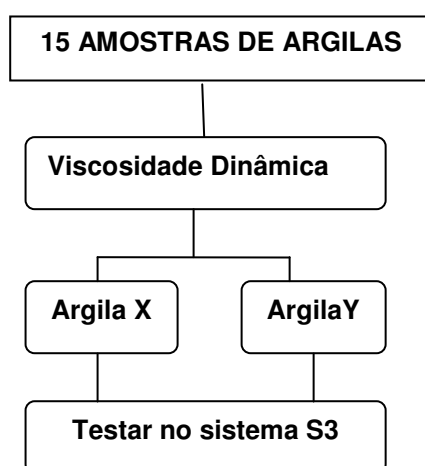


Figura 3.3: Fluxograma demonstrando a seleção final das argilas.

3.3.1.2 SELECÃO DO ÓLEO VEGETAL

Os procedimentos referentes à preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel, visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação de conversão do biodiesel. Parâmetros como umidade do óleo e acidez, devem ser levados em consideração no processo de produção do biodiesel. Logo, tomando como base os resultados dos trabalhos realizados por Silva (2007), referentes à utilização do óleo de mamona versus soja na catálise heterogênea, optou-se em utilizar para execução desse trabalho o óleo de soja comercial e refinado, vendido nos estabelecimentos comerciais.

3.3.2 ETAPA 2- COMPOSIÇÕES ESTUDADAS

3.3.2.1 COMPOSIÇÕES INICIAIS ESTUDADAS

Após a seleção das 15 argilas a serem utilizadas como catalisadores na produção do biodiesel, realizada na fase 1 da etapa 1, foram definidas 15 composições diferentes (listadas na Tabela 3.5), para serem testadas numa etapa posterior nos sistemas S1 e S2. As quantidades utilizadas dos reagentes nas composições permaneceram fixas e foram definidas por Silva (2007): 100 mL de óleo de soja refinado, 31g de álcool etílico anidro e 5 % de catalisador com relação ao óleo, o que diferenciava era tipo de catalisador (argila). Pretendia-se, com isso, analisar a influência dos catalisadores sobre as propriedades do biodiesel obtido e selecionar as duas melhores argilas/composições para serem testadas e otimizadas posteriormente no sistema S3.

Tabela 3.5: Composições empregadas no desenvolvimento desta pesquisa.

COMPOSIÇÃO ESTUDADA	AMOSTRAS SELECIONADAS	ÓLEO/ÁLCOOL	SISTEMAS UTILIZADOS
F1	A2	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F2	A4	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F3	A12	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F4	A13	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F5	A15	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F6	A16	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F7	A17	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F8	A18	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F9	A19	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F10	A22	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F11	A23	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F12	A24	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F13	A25	Óleo de Soja + Etanol	S1, S
F14	A26	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2
F15	A27	Óleo de Soja + Etanol	S1, S2

3.3.2.2 OTIMIZAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

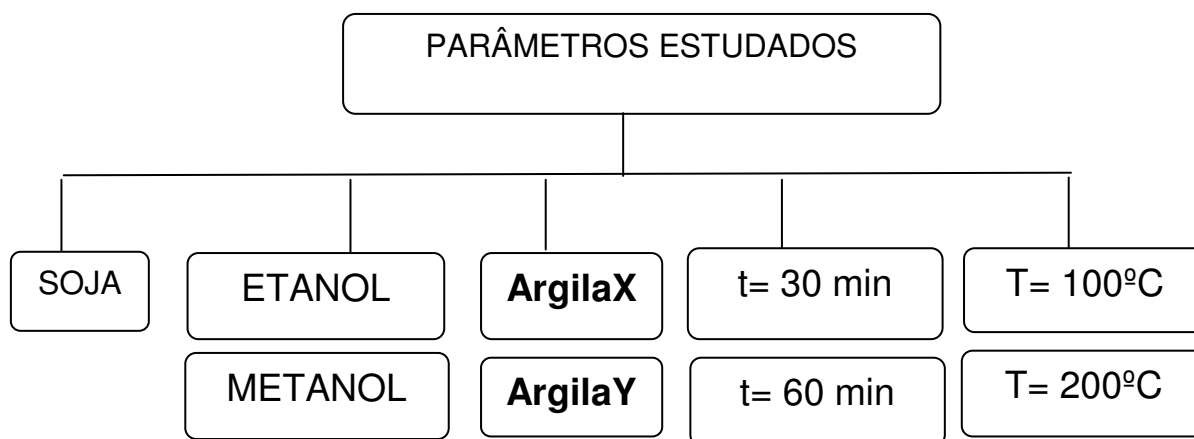
Tendo em vista que o sistema S3 é reportado pela literatura como sendo o sistema otimizado e adotado pelo GreenTec- UFRJ para o processo de produção do biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos (SILVA, 2007, LIMA, 2008 e SILVA, 2008), foi realizado uma análise mais detalhada das 2 composições selecionadas (argila X e argila Y), bem como uma otimização dessas composições. Todas essas análises foram realizadas no Laboratório de

Tecnologias Verdes - GreenTec da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ).

Sabendo que a reação de transesterificação ocorre segundo o esquema da Figura 3.4(a), fixou-se as quantidades dos reagentes: 33g de óleo de soja refinado; 10 g de álcool; 1,8g de catalisador, e variou-se o tipo de catalisador (argila X e argila Y), o tipo álcool (etanol e metanol), as temperaturas (T) (100°C ou 200°C) e tempo (t) de reação (30min ou 60min), conforme fluxograma da Figura 3.4 (b). Com isso, pretendia-se analisar a influência desses parâmetros sobre as propriedades do biodiesel obtido para posteriormente analisar a eficiência do processo.



(a)



(b)

Figura 3.4 - Fluxogramas: (a) Reação de transesterificação; (b) Variação dos parâmetros da reação.

Na Tabela 3.6 são apresentadas as novas composições obtidas através da variação dos parâmetros da reação.

Tabela 3.6: Novas composições obtidas com óleo de soja e sistema S3.

COMPOSIÇÃO ESTUDADA	CATALISADOR	ÁLCOOL	T (°C)	t (min)
C1	Argila X	Etanol	200	30
C2	Argila X	Etanol	100	30
C3	Argila X	Metanol	200	30
C4	Argila X	Metanol	100	30
C5	Argila X	Etanol	200	60
C6	Argila X	Etanol	100	60
C7	Argila X	Metanol	200	60
C8	Argila X	Metanol	100	60
C9	Argila Y	Etanol	200	30
C10	Argila Y	Etanol	100	30
C11	Argila Y	Metanol	200	30
C12	Argila Y	Metanol	100	30
C13	Argila Y	Etanol	200	60
C14	Argila Y	Etanol	100	60
C15	Argila Y	Metanol	200	60
C16	Argila Y	Metanol	100	60

3.3.3 ETAPA 3- SISTEMAS PARA PREPARAÇÃO DO BODIESEL

Nessa terceira etapa foram desenvolvidos no CPTECH/BENTONISA (Centro de Pesquisas Tecnológicas da BENTONISA) dois sistemas, em escala de laboratório, para o processo de preparação do biodiesel. O objetivo foi analisar o melhor sistema S1 ou S2, para posteriormente tentar reproduzir os resultados

através do sistema para produção do biodiesel reportado pela literatura (Silva, 2007, Lima, 2008 e Silva, 2008), denominado de sistema S3 .

Segue abaixo a descrição detalhada dos sistemas S1, S2 e S3.

A) Sistema S1

Visando a produção de biodiesel a partir de catalisadores a base de argilas, utilizou-se o sistema S1. O mesmo foi montado e desenvolvido no laboratório do CPTECH/BENTONISA.

Foram testados os 15 catalisadores descritos na Tabela 3.5 e os resultados encontram-se discutidos no Capítulo 4.

O sistema S1 (Figura 3.5), foi desenvolvido baseado em um dos sistemas de produção do biodiesel utilizado por Silva (2007). O mesmo consta de:

- um agitador/aquecedor Quimis,
- termômetros,
- balão volumétrico com rolhas (reator),
- condensador,
- suportes metálicos,
- conectores de vidro para ajuste do sistema, marca vidrolabor.

Utilizando o sistema S1, o biodiesel foi preparado a partir do óleo de soja comum, utilizando a via etílica. Em um balão volumétrico com rolhas, utilizou-se 100,0g do óleo de soja, 31,0g de álcool etílico absoluto e 5% do catalisador (argilas). Essa mistura foi mantida a temperatura oscilante entre 80-100°C, sob agitação magnética durante 30 minutos. Destaca-se que o tempo de reação só foi contado após a temperatura ser estabilizada em 100°C.



Figura 3.5: Sistema S1 montado para produção do biodiesel.

Após a reação, a mistura foi transferida para um funil de separação, onde permaneceu em repouso até ocorrer a separação das fases. A fase superior é o biodiesel e a inferior é a argila. A Figura 3.6 ilustra as duas fases obtidas. A fase superior foi lavada gradativamente com 30mL de água aquecida. Este procedimento foi repetido até a retirada de impurezas. Em seguida o biodiesel purificado foi aquecido a uma temperatura de 105°C, para remover a água remanescente durante a etapa de lavagem, segundo metodologia descrita por Silva (2007). Após esta etapa o biodiesel foi encaminhado para análise de viscosidade.

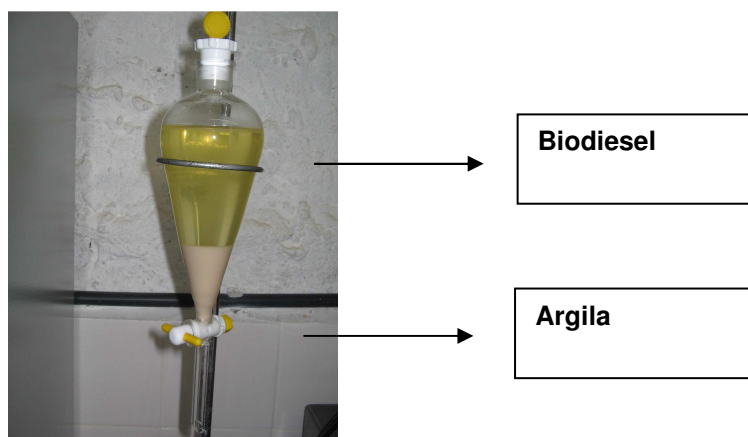


Figura 3.6: Separação de fases do biodiesel.

B) Sistema S2

Visando a produção de biodiesel a partir de catalisadores a base de argilas, utilizou-se o sistema S2. O equipamento utilizado no desenvolvimento do sistema 2, pertence ao CPTECH/BENTONISA.

O sistema S2 permitiu atingir parâmetros de temperatura e pressão superiores ao sistema S1, o mesmo podia ser ajustado para reproduzir as condições descritas por Silva (2007) :agitação mecânica, temperatura controlada, além de um reator que possibilitasse pressurização e aplicação de uma temperatura de 200°C (quando utilizou em seus trabalhos o reator PARR 4842).

O sistema 2 é constituído de um reator em aço inox Fann HDPT, e uma estufa rotativa Fann com controlador digital, ilustrado através da Figura 3.7.



Figura 3.7: Sistema S2.

A metodologia utilizada no sistema S2 foi: em um béquer foram pesados 100,0g do óleo de soja comum, 31,0g do álcool etanol e 5g do catalisador (argila), que foram adicionados em um reator Fann HDPT do tipo autoclave, feito de aço inox, com volume útil de 350mL e pressão autógena. Após colocar todos os reagentes no reator e fechá-lo com segurança, deu-se início à reação de transesterificação. O reator foi ajustado a uma temperatura de 200°C, uma pressão autógena do reator de cerca de 2500 Psi, segundo o fabricante. Uma rotação de 500rpm e um tempo de reação de 30 min. Destaca-se que o tempo de reação só foi contado após a temperatura ser estabilizada em 200°C.

Depois da reação, a mistura foi colocada em um funil de decantação e deixada por 2 horas até perceber a separação de fases, em seguida foi retirada a fase do biodiesel, onde efetuou-se a filtração a vácuo, retirando-se os resíduos de catalisador ainda existentes. A fase superior é o biodiesel e a inferior é a argila. A Figura 3.8 ilustra as duas fases obtidas. Foi realizada uma lavagem da fase superior gradativamente com 30mL de água aquecida. Após a filtração, o biodiesel foi colocado de volta em um balão de decantação para efetuar outra etapa de lavagem, onde foram adicionadas 20% de água destilada em relação ao volume do biodiesel, a temperatura ambiente. Este processo foi repetido até que a água de lavagem não estivesse mais básica, identificada com gotas de fenolftaleína.

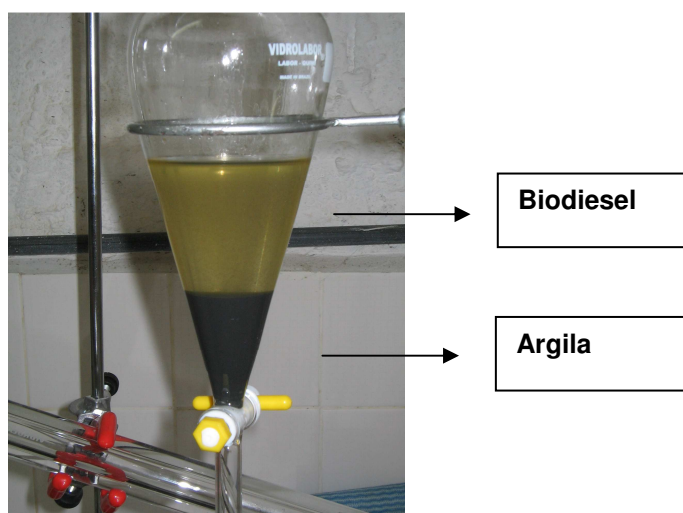


Figura 3.8: Separação de fases do biodiesel.

Em seguida, o biodiesel foi colocado em uma chapa aquecedora (Figura 3.9) a uma temperatura variando entre 100°C - 110°C, durante 10 minutos, para retirar a água existente durante a etapa de purificação. Após esta etapa o biodiesel foi encaminhado para análise de viscosidade.



Figura 3.9: Aquecimento do biodiesel.

C) Sistema S3

O sistema S3 (Figura 3.10) foi utilizado por Silva (2007), Lima (2008) e Silva (2008). A preparação do biodiesel utilizando o sistema S3 e catalisadores heterogêneos foi realizada no Laboratório de Tecnologias Verdes - GreenTec da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

O procedimento utilizado para produção do biodiesel utilizando o sistema S3 constou de: em um béquer foi pesado 33,0g do óleo de soja comum, 10,0g do álcool etanol ou metanol e 1,8g do catalisador, que foram adicionados em um reator PARR 4842 do tipo autoclave, feito de aço inox, com volume útil de 300mL e pressão máxima de trabalho 2.109.209 Kg/m². O equipamento possui um tubo para retirada de amostras, bem como um sistema de agitação e manta externa para aquecimento. Após colocar todos os reagentes no reator e fechá-lo com segurança, deu-se início a reação de transesterificação.

O reator foi ajustado a uma temperatura de 100°C ou 200°C, uma pressão de 14.061,39 Kg/m², rotação de 500rpm e tempo de reação de 30min ou 60 min. Destaca-se que o tempo de reação só foi contado após a temperatura ser estabilizada em 100°C ou 200°C.



Figura 3.10: Equipamento para a produção de biodiesel composto de: Reator PARR 4842, manômetro, agitador e sistema de aquecimento.

Depois que a reação foi finalizada, o reator foi aberto, a mistura foi colocada em um balão de decantação e deixada por 2 horas até perceber a separação de fases, em seguida foi retirada a fase menos densa (biodiesel) onde efetuou-se a filtração a vácuo, retirando-se os resíduos de catalisador ainda existentes.

Após a filtração, o biodiesel foi colocado de volta em um balão de decantação para efetuar a etapa de lavagem, onde foram adicionadas 20% de água destilada em relação ao volume do biodiesel, a temperatura ambiente. Este processo foi repetido até que a água de lavagem não estivesse mais básica, identificada com gotas de fenolftaleína. Em seguida, o biodiesel foi colocado em uma chapa aquecedora a uma temperatura de 110°C, durante 10 minutos, para retirar a água existente durante a etapa de purificação. Após esta etapa o biodiesel foi encaminhado para análises.

Foram realizadas as análises de viscosidade, glicerina livre e total e cromatografia gasosa no Laboratório de Tecnologias Verdes - GreenTec da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.

3.3.4 ETAPA 4- CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ARGILA SELECIONADAS

Na quarta etapa foi realizada uma caracterização físico-química para os materiais argilosos considerados promissores para produção do biodiesel (AX e AY), através das seguintes técnicas:

- a) Fluorescência de Raios-X (FRX);
- b) Difração de Raios-X (DRX);
- c) Espectroscopia na região do infravermelho (IV);
- d) Microscopia eletrônica de Varredura (MEV);
- e) Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (EDX);
- f) Análise Textural (método) BET.

3.3.4.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A análise de composição química dos catalisadores argilosos foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios- X da marca Shimadzu modelo EDX 700, dotado de tubo gerador de raios-X de ródio. A contagem dos pulsos foram realizadas através de um detector proporcional de fluxo. O equipamento tem capacidade para realizar as análises dos elementos de sódio a urânio. Os dados da análise foram obtidos através do software Shimadzu .

A análise de FRX foi realizada no laboratório de Ensaio dos Materiais localizado Centro de Tecnologia do Gás (CTGÁS), em Natal -RN .

3.3.4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

De forma geral, mediante a difração de raios-X é possível identificar o material cristalino e determinar variações da distância interlamelar dos argilominerais. Visando a determinação das fases cristalinas presentes nos catalisadores argilosos foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX) . O

equipamento utilizado foi um difratômetro da marca difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30kV e 15mA), sendo o intervalo $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e aquisição de 6 segundos por passo. Os dados da análise foram obtidos através do software Shimadzu.

A análise de DRX foi realizada no laboratório de Ensaaios dos Materiais localizado Centro de Tecnologia do Gás (CTGÁS) em Natal -RN .

3.3.4.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

A partir da análise de espectroscopia de absorção no infravermelho é possível observar os perfis de curvas dos materiais que mostram os espectros vibracionais na região do infravermelho. Estas análises foram realizadas no LACOM – Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal da Paraíba, situado em João Pessoa-PB, em um espectrômetro Nicolet Magma IR 560, acoplado a um microcomputador com registros da faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , fazendo 64 varreduras, purga com ar comprimido, com acessório de transmissão.

A preparação das amostras foi feita pela técnica da pastilha, misturando brometo de potássio em pó (KBr) à amostra finamente pulverizada e, a seguir, a mistura foi pressionada até a obtenção de um disco.

3.3.4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)/ ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para se obter informações da estrutura de um material além de permitir a identificação de uma microestrutura utilizando a técnica de difração de elétrons ou a imagem obtida em alta resolução. Podem-se também obter informações utilizando o mesmo equipamento e a identificação química de pequenas partículas visualizadas pelo microscópio através de emissões de raios-X característicos específicos para cada elemento, através da técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX).

O aparelho utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As amostras receberam recobrimento em ouro. As análises de MEV e EDX foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (PMT/EPUSP), e foram tiradas micrografias com aumento de 1000X para cada amostra.

3.3.4.5 ANÁLISE TEXTURAL (método BET)

As propriedades texturais dos catalisadores (área específica e volume de poros) foram determinadas por fisissorção de N₂. A análise foi realizada em um equipamento Tristar modelo 2000 da Micromeritics. As amostras, após a pesagem, eram secas a 300°C durante 24 horas sob vácuo. Em seguida, as amostras eram novamente pesadas e iniciava a análise, obtendo-se isotermas de adsorção de N₂ a -196°C, em diferentes pressões parciais de N₂. A partir destes resultados, foi possível determinar a área específica pelo método BET e o volume específico dos poros pelo método BJH.

A análise de BET foi realizada no laboratório de GreenTec / UFRJ.

3.3.5 ETAPA 5- CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DO BIODIESEL

A quinta etapa constou da descrição dos métodos de caracterização do óleo de soja e do biodiesel obtido.

Foram realizadas as seguintes caracterizações no óleo de soja: composição química, umidade, índice de acidez, densidade 20°C, glicerol total e viscosidade 40°C.

Para caracterização do biodiesel obtido, utilizou-se as seguintes técnicas: composição química, umidade, índice de acidez, viscosidade cinemática, teor de éster, teor de álcool e cromatografia gasosa.

3.3.5.1 UMIDADE A 85°C

A metodologia para determinação da umidade a 85°C foi: pesou-se 5,0g da amostra em uma cápsula de porcelana de 50mL, previamente aquecida por uma hora em estufa a 85°C, a mesma foi resfriada em dessecador com cloreto de cálcio anidro e pesada. Aqueceu-se o material em estufa a 85°C por uma hora. O mesmo foi resfriado em um dessecador até a temperatura ambiente, onde foi pesada. Repetiu-se as operações de aquecimento e resfriamento até o peso ficar constante. Utilizou a equação (01), Silva (2007),.

$$\text{Cálculo: } \frac{100N}{P} = \text{umidade a } 85^{\circ}\text{C por cento } \frac{p}{p} \quad (01)$$

Onde o “P” é o número de g da umidade e “N” é o número g de amostra. As análises de umidade foram realizadas no laboratório do CPTECH / BENTONISA.

3.3.5.2 ACIDEZ

Esta determinação é realizada a partir do índice de ácido (I.A) que é o número de mg de KOH necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 grama de amostra [SILVA, 2007] .

Os reagentes utilizados nessa determinação foram: a solução de NaOH 0,25N e a solução de fenolftaleína 1% em álcool.

A análise foi realizada por titulometria, usando o NaOH 0,25N como titulante e uma massa da amostra que variou entre 0,5 e 1,0g. Adicionou-se 0,5mL (02 gotas) de fenolftaleína e agitou para a dissolução da amostra. Deixou-se gotejar de uma bureta a solução de NaOH 0,25N, agitando-se sempre o erlenmeyer até que a cor rósea aparecesse e permanecesse por, pelo menos, 15 seg.

O índice de acidez foi determinando utilizando a equação 02.

$$IA = 7,05 \cdot \frac{V}{m} \quad (02)$$

A unidade do índice de acidez é expressa em porcentagem de ácidos graxos, onde “V” é o volume em mL gasto da solução de hidróxido NaOH 0,25N na titulação e “m” é a massa (em gramas) da amostra titulada.

As análises de acidez foram realizadas no laboratório do Centro de Pesquisas Tecnológicas da BENTONISA- Bentonita do Nordeste S.A.

3.3.5.3 VISCOSIDADE CINEMÁTICA E DINÂMICA

As análises de viscosidade cinemática do óleo de soja e das amostras diferentes do biodiesel utilizando catalisadores argilosos foram realizadas no equipamento Viscosímetro Cinemático CT 2000 – Cannon, composto de três tubos capilares de diferentes fatores mergulhados em banho com água termostaticada (temperatura controlada). A análise foi realizada a uma temperatura de 40°C, onde 9 mL de cada amostra do biodiesel produzido foi colocada no tubo 100 com uma pipeta eletrônica, deixando-se que a mesma atinja a temperatura do banho (40°C) por aproximadamente 10 minutos, depois marcou o tempo de escoamento e calculou através da equação 2 a viscosidade, usando o fator do tubo 100. Foram realizadas duplicatas de cada amostra, onde foi determinada a média.

A viscosidade cinemática foi determinada utilizando a Equação 03.

$$V = t.60'.R \quad (03)$$

Onde:

V – Viscosidade Cinemática

t – tempo

R – Fator

As análises de viscosidade cinemática foram realizadas no laboratório de GreenTec da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ.

Também foram realizados estudos reológicos para medir a viscosidade dinâmica das amostras de biodiesel obtidas a partir do sistema S1 e S2. O equipamento utilizado foi um viscosímetro de marca Brookfield, modelo DV-II, com temperatura controlada a 25 °C, e spindle 31, utilizando porta amostra para pequena quantidade, em regime de fluxo laminar. As análises de viscosidade

dinâmica foram realizadas no laboratório LACOM da Universidade Federal da Paraíba - UFPB.

3.3.5.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

A cromatografia gasosa é uma técnica para separação de misturas de substâncias voláteis. A amostra foi vaporizada e introduzida em um fluxo de 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 [Lima,2008].

A fase estacionária (FE) pode ser um sólido adsorvente (cromatografia gás-sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (cromatografia gás-líquido com coluna empacotada ou recheada) ou sobre a própria parede do tubo (cromatografia gasosa de alta resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são:

- A solubilidade na fase estacionária (FE): quanto mais a solubilidade de um constituinte na fase estacionária, mais lentamente ele caminha pela coluna;
- A volatilidade: quanto mais volátil a substância (ou em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminhar pelo sistema [CHEMKEYS, 2008].

As substâncias separadas saem da coluna dissolvida no gás de arraste e passam por um detector, dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.

A cromatografia a gás é um método utilizado para a determinação de mono, di e triacilglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de acordo com a norma ASTM 6584, na qual especifica o uso do injetor on-column e detector FID [GALVÃO, 2007].

A cromatografia gasosa foi realizada em dois aparelhos CG-2010 Shimadzu, Gas Chromatograph (mono-di-tri e glicerol livre) e o CG-2014 Shimadzu, Gas Chromatograph (éster e álcool), ambos usando as mesmas condições: gás de arraste nitrogênio (N₂), coluna capilar, detector de ionização de chama (FID) e teste em branco com o seguinte padrão: uso de padrão interno - heptadecanoato de metila para ésteres; isopropanol para álcool; butanotriol e tricaprina para mono, di e tri e curva de calibração com monoleína, dioleína, trioleína.

Na cromatografia gasosa foram analisados os teores de mono, di e triglicérides, o teor de álcool (etanol ou metanol) e o teor de ésteres (o que indica a conversão). Estas análises isoladamente não dizem muita coisa, mas o conjunto é importante. Baixos teores de mono, di, tri e glicerol associado ao alto teor de ésteres, indicam um produto de qualidade.

As análises de cromatografia gasosa foram realizadas no laboratório de GreenTec da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ.

3.3.5.5 COR DO ÓLEO

A metodologia para determinação da cor do óleo foi desenvolvida pelo CPTECH/BENTONISA, a mesma consta de: colocar em um recipiente transparente de 100 mL a amostra do biodiesel obtido através dos sistemas S1 e S2 e avaliar visualmente através da coloração do óleo se houve modificações na cor do óleo transesterificado quando comparado com o óleo de soja comercial (utilizado como o padrão de referência nessa análise).

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados e discutidos os resultados deste trabalho em 4 partes. Na primeira etapa estão discutidos os resultados das argilas selecionadas a serem testadas como catalisadores na preparação do biodiesel. Na etapa 2, encontram-se os resultados dos biodieseis obtidos através dos sistemas S1 e S2. Na etapa 3, estão os resultados das caracterização das argilas selecionadas (A23 e A24) como catalisadores. E por fim, na etapa 4 encontram-se os resultados da utilização do sistema S3 e das caracterizações do óleo de soja e dos biodieseis obtidos a partir dos catalisadores A23 e A24 .

4.1 PARTE 1: SELEÇÃO DAS ARGILAS

Para a realização deste trabalho escolheu-se dentre as 27 amostras de argilas um total de 15 argilas a serem testadas como catalisadores para produção de biodiesel. Selecionou-se 5 tipos de argilas na forma “in natura”, 4 tipos de argilas na forma sódica, 4 tipos de argilas na forma ácida e 2 tipos de argilas na forma tratadas termicamente, o critério utilizado para essa escolha foi: selecionar as amostras de argilas que apresentassem um menor valor na análise de teor de umidade e um pH próximo de 7.

Na Tabela 4.1 foram apresentados os resultados das amostras de argilas para as análises de teor de umidade e pH. A partir da Tabela 4.1 foi possível verificar que na coluna 2 encontram-se descritas as 27 amostras de argilas fornecidas pela empresa BENTONISA para esse estudo. Na coluna 3 estão os resultados de teor de umidade para as amostras de argilas e na coluna 4, estão os resultados das análises de pH.

Tabela 4.1: Resultados das análises de teor de umidade e pH.

TIPOS	AMOSTRAS	TEOR DE UMIDADE (%)	pH
"in natura"	A1	7,33	8,2
	A2	3,58	7,7
	A3	7,57	6,9
	A4	3,88	7,9
	A5	9,58	7,9
	A6	7,48	8,4
	A7	10,34	7,9
	A8	9,00	7,0
	A9	6,93	8,1
	A10	7,00	8,6
	A11	8,88	8,4
	A12	4,97	8,1
	A13	4,59	7,7
	A14	6,41	8,1
	A15	0,49	4,9
Sódicas	A16	10,19	10,0
	A17	9,62	9,8
	A18	9,05	9,6
	A19	8,86	10,5
	A20	11,79	11,0
	A21	10,98	10,9
Ácidas	A22	4,80	3,2
	A23	5,30	3,1
	A24	4,30	4,0
	A25	5,40	4,1
Tratadas termicamente	A26	0,38	5,0
	A27	0,30	5,3

Para a análise de teor de umidade (TU), verificou-se que: as argilas "in natura" apresentaram em geral um valor na faixa de 7%, as argilas "sódicas" na

faixa de 10%, as argilas ácidas na faixa de 5% e as tratadas termicamente na faixa de 0,3%.

O teor de umidade foi uma análise realizada neste trabalho visando selecionar os materiais argilosos que apresentavam um menor valor, ou seja, esse resultado representaria uma menor quantidade de água contida nos espaços interlamelares dessas argilas, havendo, portanto, uma mínima influência da água na reação de transesterificação. Diante do exposto, foi possível verificar que, dentre as amostras listadas na Tabela 4.1, apresentaram um baixo teor de umidade as argilas do tipo “*ácidas e as tratadas termicamente*”, resultado já esperado, pois durante o processo de acidificação da argila ocorre modificações estruturais a depender do método de ativação. Esse processo gerou a perda de água contida entre as lamelas da argila, produzindo assim catalisadores com alta acidez, alta área específica, alta porosidade e termicamente estáveis [RODRIGUES, *et. al.*, 2006]. Para as argilas tratadas termicamente, o processo de elevação de temperatura também gerou a perda de água contida entre as lamelas da argila.

Através da análise de pH, verificou-se que as argilas “in natura” apresentaram em geral um pH na faixa de 8, já as amostras sódicas na faixa de 10, as argilas ácidas na faixa de 5 e as tratadas termicamente apresentaram em geral um pH na faixa de 0,4. Mediante esse resultado, verificou-se que as argilas “*ácidas e tratadas termicamente*” poderão ser utilizadas como catalisadores ácidos nas reações de transesterificação, tendo em vista que argilas modificadas por tratamentos químicos e térmicos aumentam a atividade catalítica e adsorvente [RODRIGUES, *et. al.*, 2006].

Logo, as amostras escolhidas para realização dessa pesquisa foram:

- **Para as argilas “in natura”**, selecionou-se as amostras: A2, A4, A12, A13, além da amostra A15, que trata-se de um caulim o qual servirá como referencial comparativo para os materiais tratados termicamente a 600°C e 1000°C;
- **Para as argilas sódicas**, selecionou-se a argila sódica natural (A16), que servirá como padrão comparativo para as argilas sódicas ativadas industrialmente. Baseado então na análise de teor de umidade (menor teor)

selecionou-se as amostras de argilas sódicas ativadas industrialmente : A17, A18 e A19;

- **Para as argilas ácidas**, foi verificada a importância de trabalhar com todas amostras (A22, A23, A24 e A25), justificativas já mencionadas anteriormente através dos resultados de TU e pH;
- **Para as argilas tratadas termicamente**, também foi verificada a importância de trabalhar com todas as amostras (A26 e A27), fato comentado anteriormente através dos resultados de TU e pH;













4.2 PARTE2: ANÁLISE DOS SISTEMAS S1 E S2 E ESCOLHA DAS MELHORES COMPOSIÇÕES

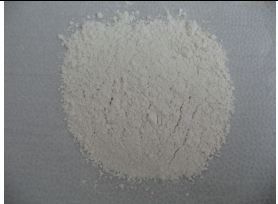











Inicialmente serão descritos os resultados dos ensaios de cor do óleo (aspecto visual) e viscosidade para em seguida ser analisado o sistema mais adequado para essa aplicação (produção do biodiesel utilizando catalisadores a base de argilas). Baseado nesses resultados será possível escolher os catalisadores que nas composições apresentaram melhores propriedades.













4.2.1 COR DO ÓLEO

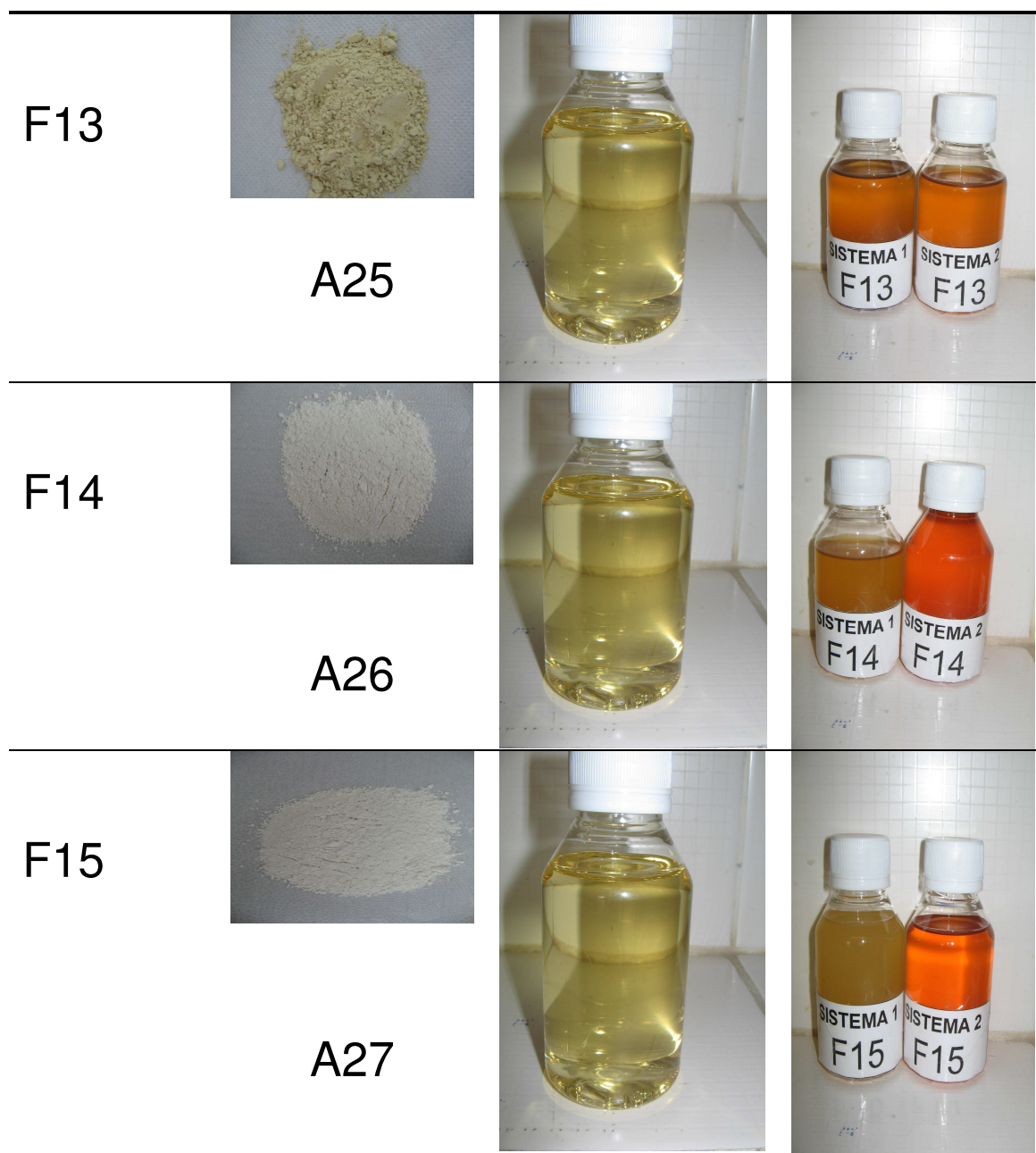
A Tabela 4.2 mostra os resultados visuais comparativos obtidos para os sistemas S1 e S2. O objetivo dessa análise foi verificar visualmente se houve modificações na coloração do óleo de soja após ser submetido aos processos do sistema S1 e S2. Ocorrendo essas modificações, esse será um resultado que possivelmente indique a ocorrência de reações no óleo, podendo ter ocorrido inclusive reação de transesterificação, o que indicaria formação do biodiesel. Essa foi uma metodologia desenvolvida pelo CPTECH/BENTONISA.

Tabela 4.2: Resultados para as composições F1-F15, ilustrando o aspecto visual da cor do óleo obtidos através da utilização do sistema S1 e S2.

COMPOSIÇÕES	ARGILA	ÓLEO DE SOJA	SISTEMA S1 E S2
F1	 <p>A2</p>		
F2	 <p>A4</p>		
F3	 <p>A12</p>		
F4	 <p>A13</p>		

F5	 <p>A15</p>		
F6	 <p>A16</p>		
F7	 <p>A17</p>		
F8	 <p>A18</p>		

F9	 <p>A19</p>		
F10	 <p>A22</p>		
F11	 <p>A23</p>		
F12	 <p>A24</p>		



A partir da Tabela 4.2 foi possível verificar na coluna 1 as formulações selecionadas, descritas com detalhes no Capítulo 3 (Tabela 3.5). A coluna 2, ilustra com fotografias as 15 argilas (cores diferenciadas) utilizadas. Na coluna 3 está a amostra do óleo de soja comercial (não submetida a nenhum dos sistemas), onde sua cor do óleo servirá como padrão comparativo para as amostras submetidas aos sistemas S1 e S2. Por fim, na coluna 4 estão ilustrados os resultados comparativos para as amostras submetidas aos sistemas S1 e S2.

Analisando visualmente os resultados da Tabela 4.2 é possível verificar uma diferença de coloração entre o produto inicial (coluna 3) e no produto final (coluna 4) para todas as amostras. Além disso, percebeu-se que as amostras quando submetidas ao sistema S2 apresentaram cores do óleo mais escuras do que as amostras submetidas ao sistema S1, o que sugere a ocorrência de reação de transesterificação, com taxa de conversão óleo em biodiesel, apenas para as amostras do sistema S2. Esse fato pode ser explicado levando-se em consideração que o sistema S1 não atingiu os parâmetros de temperatura e pressão descritos por Silva (2007), enquanto o sistema S2 conseguiu reproduzir essas condições.

Outro provável motivo para explicar essa diferença de coloração no óleo seria a existência da influência dos diferentes catalisadores utilizados na reação, tornando-se presumível que os catalisadores quando submetidos à determinada temperatura e pressão não conseguiram converter o óleo em biodiesel. Cabe salientar também que os parâmetros de temperatura e pressão descritos por Silva (2007) que foram reproduzidos neste experimento, não avaliam se o óleo sofreu degradação, já que a uma temperatura de 200 °C é possível que o óleo de soja tenha degradado, ou até mesmo tenha ocorrido à formação de polímeros.

Segundo Galvão (2007), óleos vegetais que contêm triacilgliceróis de estrutura predominantemente insaturada, reações de oxidação podem ser observadas até a temperatura ambiente e o aquecimento a temperaturas próximas a 250 °C ocasiona reações complementares de decomposição térmica, cujos resultados podem inclusive levar à formação de compostos poliméricos mediante reações de condensação.

4.2.2 VISCOSIDADE

Estudos reológicos foram realizados para medir a viscosidade dinâmica dos biodieseis obtidos a partir das composições de F1-F15 quando submetidas aos sistemas S1 e S2. A Tabela 4.3 mostra os resultados das viscosidades dinâmicas.

Tabela 4.3 Referente às viscosidades dinâmicas das amostras no sistema S1 e S2.

Composições	Sistema 1	Sistema 2
	Cp (mPa.s)	Cp (mPa.s)
F1	63,5	54,3
F2	61,9	53,7
F3	60,5	56,0
F4	62,9	56,2
F5	53,1	55,7
F6	53,7	55,2
F7	61,2	53,0
F8	53,5	56,1
F9	55,1	53,9
F10	54,2	56,4
F11	55,0	37,6
F12	49,1	26,5
F13	55,5	103,2
F14	54,6	94,8
F15	54,5	46,9

A fim de monitorar quais amostras seriam candidatas a bons catalisadores, foi tomado como critério a viscosidade do biodiesel que mais se aproximasse da viscosidade do óleo de soja. Foi então medida inicialmente a viscosidade dinâmica do óleo de soja utilizado nas 15 composições, obtendo-se então o valor de $C_p = 59,9$ mPa.s.

Para o sistema S1, verificou-se que o resultado não foi apreciável, devido ao seu processo de obtenção não satisfazer as condições previstas por Silva (2007), foi observado que as viscosidades de todas as amostras do sistema S1 não diferem muito da viscosidade do óleo de soja. Para o sistema S2, observou-se que as amostras F11 e F12 apresentaram melhor resultado, pois tal sistema foi

reproduzido em condições de temperatura e pressão como reportado por Silva (2007). É importante também citar que as amostras F13 e F14 do sistema S2 aumentaram bastante suas viscosidades ao comparar com a viscosidade do óleo de soja, tal efeito pode ser explicado pelo aquecimento aplicado nas amostras, que ocasionou reações complementares de decomposição térmica, levando à formação de compostos poliméricos, como explica Galvão (2007).

Diante dos resultados expostos nas tabelas, foram selecionadas as composições F11 e F12 submetidas ao sistema S2 como aquelas que apresentaram um resultado bastante interessante quando comparadas com as demais, já que suas viscosidades diminuíram consideravelmente, tomando como padrão a viscosidade do óleo de soja. Dessa forma pode-se sugerir que provavelmente a transesterificação ocorreu.

Tendo em vista que o sistema S2 (desenvolvido no CPTECH) foi utilizado com o objetivo de reproduzir as condições apresentadas pelo o sistema S3 (da UFRJ), cabe agora, utilizar o sistema S3, que é reportado pela literatura como sendo o sistema padrão para o processo de produção do biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos (utilizado por SILVA 2007, LIMA 2008 e SILVA 2008), para reproduzir os resultados obtidos com o sistema S2.

Pretende-se nos próximos capítulos realizar uma análise mais detalhada das composições F11 e F12 (argilas A23 e A24), visando determinar quanto desses catalisadores argilosos converte óleo em biodiesel, com o auxílio da técnica de cromatografia gasosa. Além disso, será também realizado uma otimização dos parâmetros reacionais, visando analisar a influência dos mesmos na reação de transesterificação durante a produção de biodiesel.

4.3 PARTE 3: CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SELECIONADOS

Os catalisadores argilosos A23 e A24 serão caracterizados através das seguintes técnicas: FRX -Fluorescência de Raios-X; DRX- Difração de Raios-X;IV- Espectroscopia na região do infravermelho; MEV- Microscopia eletrônica de Varredura; EDX- Espectroscopia de Dispersão de Raio-X e BET- Análise Textural.

4.3.1 DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

A caracterização das amostras por difração de raios-X, visou verificar a existência de minerais acessórios, bem como a identificação de argilominerais presentes no material. As Figuras 4.1 e 4.2 mostram os difratogramas de raios-X para as amostras de catalisadores A23 e A24, as mesmas foram fornecidas para essa pesquisa pela empresa BENTONISA e são argilas comerciais ácidas.

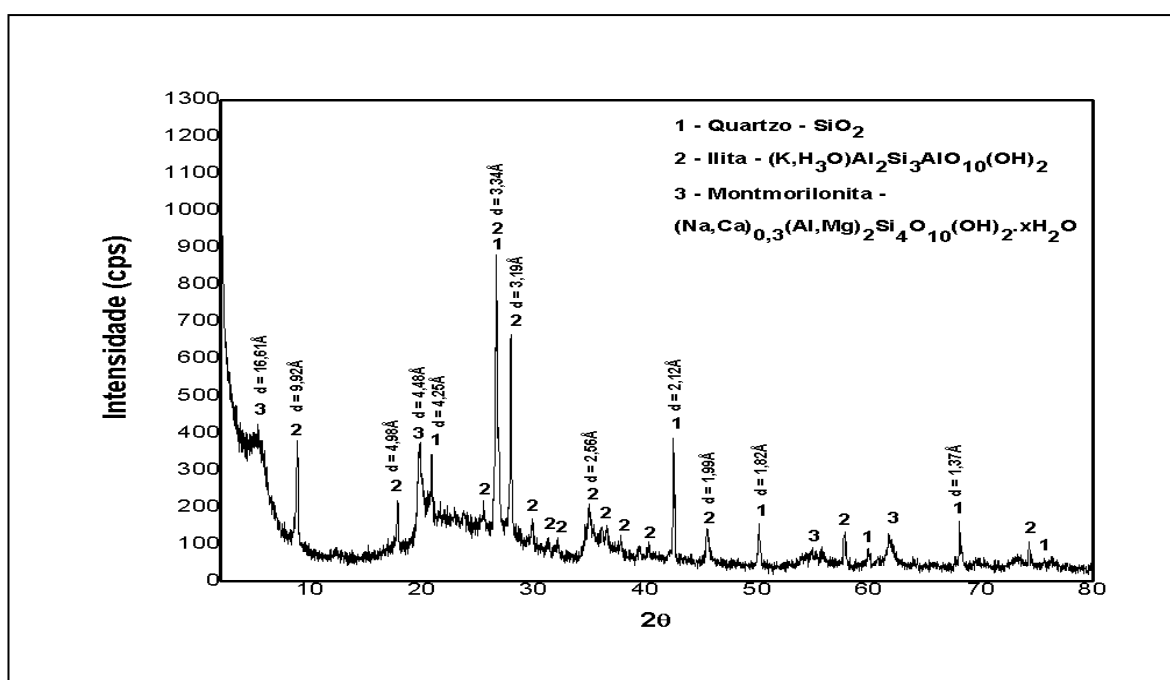


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X para argila A23.

Analisando o difratograma da Figura 4.1, observou-se a presença de três fases em sua estrutura, a fase quartzo de fórmula SiO_2 , como também a fase illita de fórmula $(\text{KH}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, e por fim a fase montmorillonita de fórmula $(\text{NaCa})_{0,3}(\text{AlMg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Observou-se ainda uma reflexão do grupo da esmectítica (E), do argilomineral montmorilonítico, que corresponde à distância basal (d_{001}) de 16,61Å e 4,48Å. Um outro pico principal verificado foi o correspondente ao mineral acessório quartzo (Q) caracterizado pelas distâncias interplanares de 4,25Å -3,34Å e o da illita (I) caracterizado pelas distâncias interplanares características de 9,92Å -3,34 Å. Esses resultados estão de acordo com a literatura [SOUZA SANTOS, 1992].

Para o difratograma da argila A24 (Figura 4.4) observou-se a presença de quatro fases sem sua estrutura.

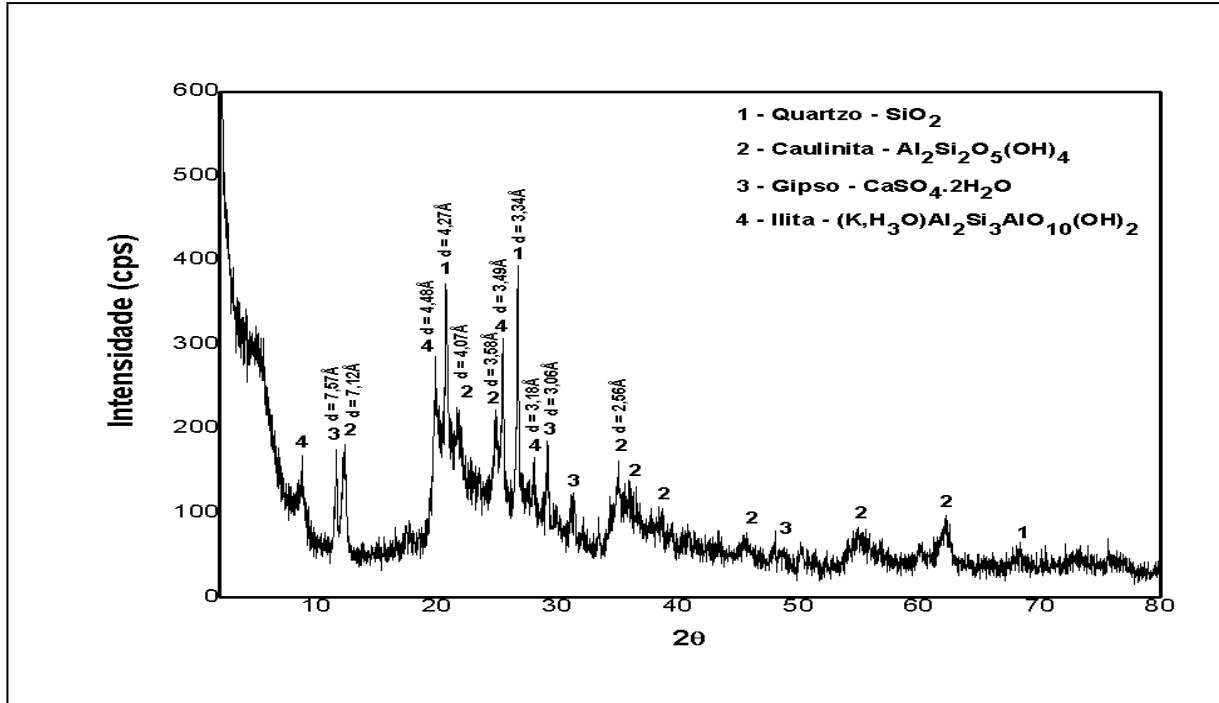


Figura 4.3– Difratograma de raios-X para argila A24.

Analisando o difratograma da Figura 4.2, foi possível verificar a presença de quatro fases na estrutura da amostra A24: a primeira fase é o quartzo, cuja fórmula é SiO_2 , a segunda fase é referente a fase caulinita de fórmula $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, a terceira fase refere-se a gipsita de fórmula $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e por fim a fase illita composta de $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. A ausência da reflexão do grupo da esmectítica (E) provavelmente deve-se ao tratamento com ácido na argila ter sido bastante severo e ter destruído parcialmente a estrutura [RODRIGUES *et al.*, 2006] que corresponde ao argilomineral montmorilonítico, porém pode-se visualizar no difratograma um pico abaulado que antecede o primeiro pico da Illita o qual refere-se provavelmente a presença do argilomineral montmorilonítico, essa indicação poderá ser confirmada através da análise de FRX para a amostra A24.

Quanto distâncias interplanares basais características do argilomineral, observou-se às seguintes: para o mineral acessório quartzo (Q) 4,27Å -3,34Å, caulinita (C) 7,12 Å – 2,56 Å , gipsita (G) 7,57 Å -3,06 Å e o da illita (I) 4,48Å - 1,99Å as mesmas encontram-se de acordo com a literatura [SOUZA SANTOS, 1992].

Fazendo uma análise conjunta dos espectros de difração de raios-X, foi possível verificar que as argilas A23 e a argila A24 apresentaram fases cristalinas diferentes, porém pode-se confirmar que provavelmente essas argilas tratam-se de amostras de argilas esmectíticas compostas predominantemente por argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonita) e que as mesmas apresentaram em sua composição o quartzo como mineral acessório.

Outra análise que pode ser feita através do difratograma, é que amostra A23 apresentou uma maior cristalinidade, quando comparada com a amostra A24, esse comportamento foi observado pela intensidade dos picos ilustradas nos difratogramas, sugerindo portanto que o material A23 por ser mais cristalino, provavelmente apresentou uma maior área superficial e portanto uma maior quantidade de sítios ativos [KANNAN *et. al.*,2005]. Essa afirmação poderá ser confirmada com a realização da análise textural de BET.

4.3.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

O estudo da composição química das argilas A23 e A24 é importante para se determinar as características tecnológicas das argilas. A análise química semiquantitativa por fluorescência de raios-X (FRX) com perda ao fogo (PF), foi realizada a fim de investigar a composição química dos constituintes das argilas A23 e A 24, sendo mostrada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Composição química das argilas A 23 e A24.

	A23	A24
Óxidos	(%)	(%)
SiO ₂	71,81	57,01
Al ₂ O ₃	14,99	14,01
Fe ₂ O ₃	3,39	6,71
K ₂ O	2,65	2,43
MgO	1,18	0,87
TiO ₂	0,64	1,58
CaO	0,28	3,34
SO ₃	0,06	3,27
ZrO ₂	0,05	0,03
MnO	0,04	0,11
CuO	0,03	0,04
ZnO	0,01	0,02
P ₂ O ₅	-	0,1
SrO	-	0,03
Nb ₂ O ₅	-	0,02
Y ₂ O ₃	-	0,02
P.F.	4,87	10,41

Através da análise de fluorescência de raios-X foi possível verificar que ambas as amostras dos catalisadores apresentaram em grande quantidade de SiO₂ e Al₂O₃ perfazendo assim mais de 70% de cada amostra, sendo provavelmente provenientes dos argilominerais e da sílica livre presente nas amostras, valores esses coerentes com a literatura [SOUZA SANTOS, 1992] e pequenas quantidades dos demais outros óxidos (inferiores a 3%), não devendo alterar significativamente as propriedades tecnológicas dessas argilas. Ressalta-se que as argilas A23 e A24 possuem em sua composição a presença de Mg, sendo a argila A24 em menor teor do que a argila A23. A presença de magnésio provavelmente indica que essa amostra trata-se de uma argila montomorilonítica, além disso, Kannan *et. al.*, 2005 mostrou em seus trabalhos que quanto maior o

teor de magnésio em determinados materiais, melhor será o ordenamento cristalino, resultando portanto em materiais com maior área superficial, o que vem corroborar com os resultados de DRX anteriormente discutidos, ou seja, a amostra A23 por possuir maior teor de magnésio, possui maior cristalinidade e conseqüentemente apresentará maior área superficial e possivelmente melhor eficiência quando utilizada como catalisador no processo de produção de biodiesel.

A perda ao fogo representa a perda de água intercalada, perda de água de hidroxilas dos argilominerais, matéria orgânica e carbonatos [SOUZA SANTOS, 1992]. Para as amostras estudadas, foi observado que os teores de PF variaram de 4,87% para a amostra A23 e 10,41% para a amostra A24. Essa diferença deve-se ao fato de que possivelmente a amostra A24 apresentou em sua composição um maior teor de compostos voláteis (hidroxilas, matéria orgânica, etc.) [CETEM e CETMIC].

Portanto, os resultados mostrados na Tabela 4.4, evidenciaram que as amostras A23 e A24 apresentam uma composição química típica de argilas esmectíticas tratadas com ácido, o que está de acordo com estudos realizados por Souza Santos (1992).

4.3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são mostrados os espectros vibracionais na região do infravermelho para as argilas A23 e A24. Todas as análises foram feitas em pastilhas de KBr.

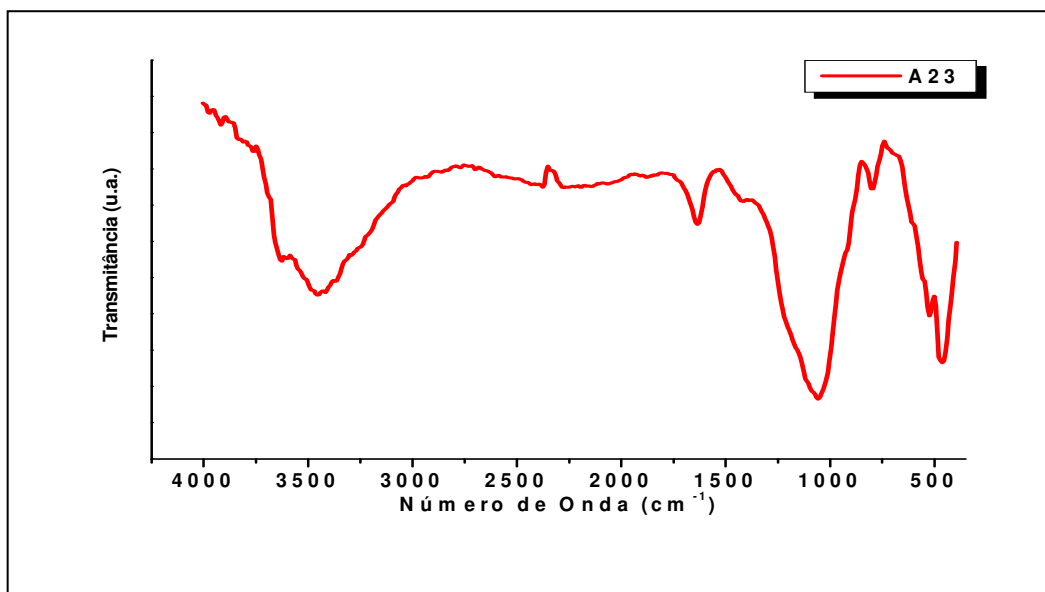


Figura 4.3 – Espectro de infravermelho da argila A23.

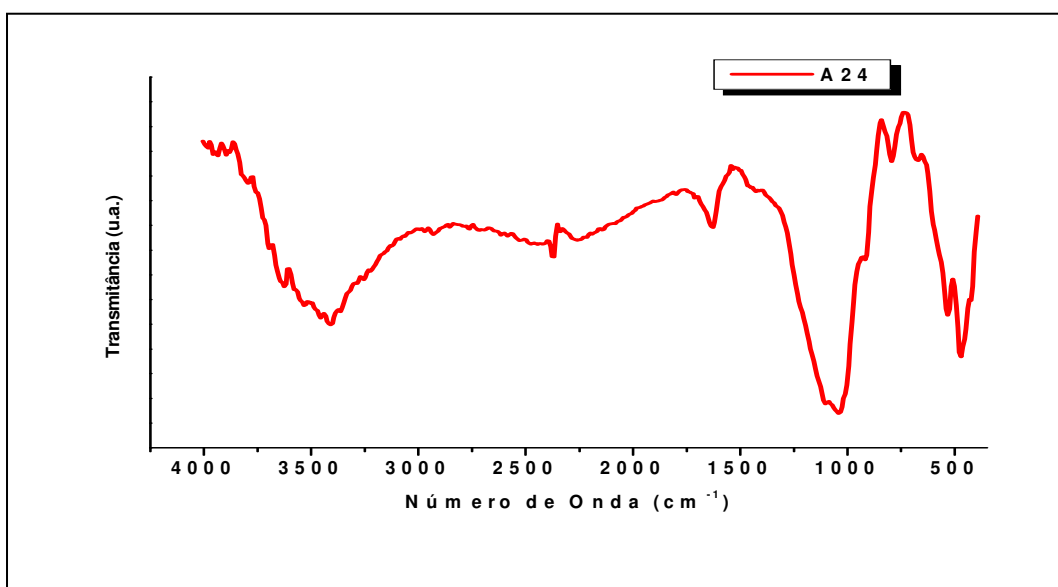


Figura 4.4– Espectro de infravermelho da argila A24.

Para os catalisadores a base de argilas A23 e A24 foi possível observar que os espectros de infravermelho possuem perfil de curvas parecidas, diferindo apenas em pequenos valores de número de onda e de intensidade de transmitância.

Através desses espectros foi possível identificar em 3626 – 3450 cm^{-1} a presença do estiramento do grupo hidroxila e do OH^- referente à água adsorvida

presente na esmectita. Como também a presença da vibração das ligações (Si-O) em 1040 cm^{-1} , (Si-O-Al) em 520 cm^{-1} , (Mg-Al-OH) em 800 cm^{-1} e 470 cm^{-1} novamente para a ligação (Si-O).

A amostra A23 apresentou um espectro praticamente dentro da mesma faixa de comprimento de onda apresentado pela amostra A24. Comparando-se as amostras A23 e A24, não foi percebida praticamente nenhuma alteração nas posições das bandas características das mesmas, já que tratam-se de amostras de argilas esmectíticas ácidas tecnicamente, esses espectros podem ser considerados iguais.

4.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foram realizadas análises das imagens de microscopia eletrônica de varredura nas amostras dos catalisadores argilosos A23 e A24. As morfologias desses catalisadores podem ser vistas através das Figuras 4.5 a 4.6, conforme um aumento de 1000X.

As micrografias eletrônicas de varredura para as amostras dos catalisadores A23 e A24, estão apresentadas nas Figuras 4.5 e 4.6.

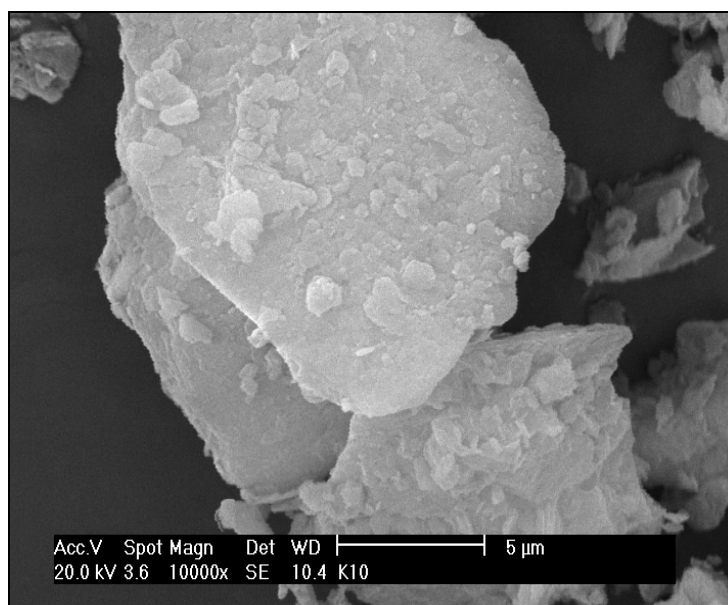


Figura 4.5 – Micrografia obtida por MEV da argila A 23 com um aumento 1000X (a barra corresponde a $5\mu\text{m}$).

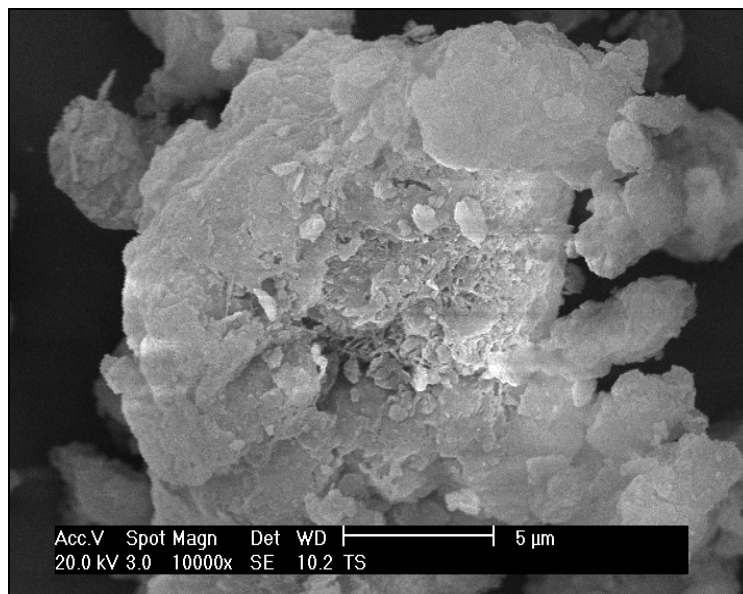


Figura 4.6– Micrografia obtida por MEV da argila A24 com um aumento 1000X (a barra corresponde a 5µm).

De forma geral, a partir de observações diretas das microscopias eletrônicas de varredura (Figuras 4.6 e 4.7), foi possível verificar que todas as amostras dos catalisadores, por serem argilas esmectíticas ácidas, apresentaram morfologias similares. Portanto, verificou-se que não há uma distribuição muito homogênea de partículas, pois apresentaram grãos de diversos tamanhos, variando de 0,5-30,5 µm ocasionando, uma distribuição de partículas irregular. Observou-se ainda que essas amostras são constituídas por aglomerados de perfil irregular, notando-se empacotamentos de cristalitos maiores de 5µm e foi possível perceber a abundância de lamelas muito menores de 1µm. Isto confirma a principal característica das argilas esmectíticas de apresentar menor tamanho dos seus componentes físicos dentre os minerais, por isso, a literatura relata uma grande contribuição das argilas esmectíticas para diferentes aplicações industriais [SOUZA SANTOS, 1975].

Verificou-se ainda que a morfologia lamelar das camadas que formaram as partículas elementares, assim como os tactóides [SILVA, 2005], foram formados pelo empilhamento dessas partículas lamelares. Notou-se, também os tactóides ligados entre si, formando aglomerados de diversas dimensões.

4.3. 5 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X POR ENERGIA DISPERSIVA

No mesmo microscópio onde foram realizadas as microscopias eletrônicas de varredura para os catalisadores A23 e A24, foram também realizadas análises para a identificação dos elementos químicos presentes através do acessório de EDS anexado ao equipamento.

Nas Figuras 4.7 e 4.8, são apresentadas os resultados obtidos através da técnica de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva para os catalisadores a base de argilas A23 e A24.

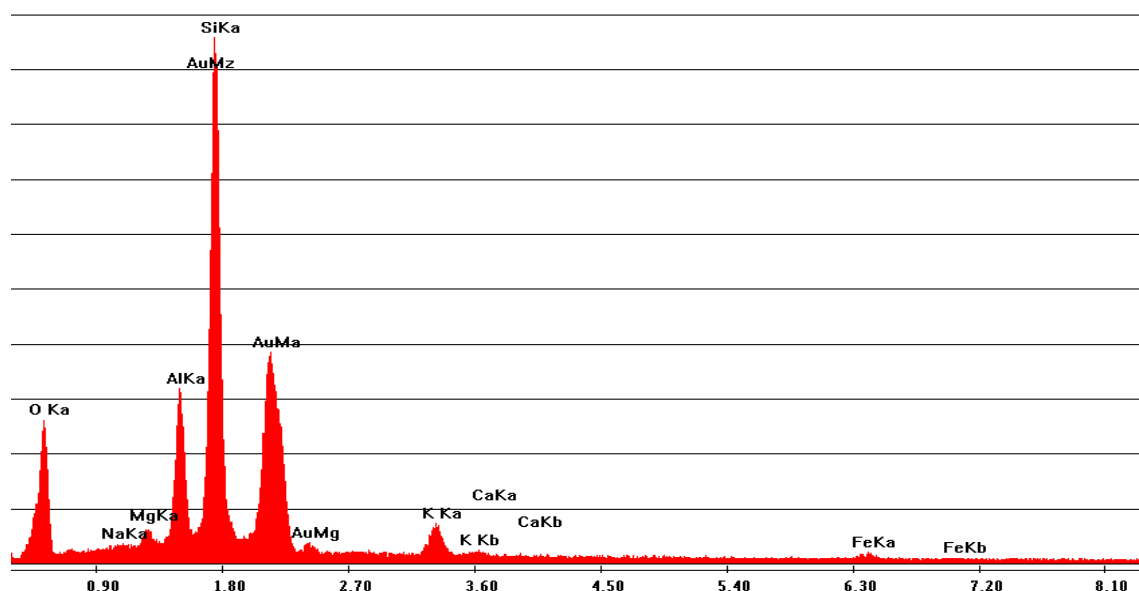


Figura 4.7 - espectroscopia de raios-X por energia dispersiva da argila A23.

Para identificação dos elementos químicos, foi realizado através da técnica de EDS um ensaio pontual efetuado no catalisador A23. Verificou-se picos mais acentuados característicos basicamente de Si e Al, o qual evidenciou ser característico de argilas esmectíticas, bem como, traços de Fe, K, Mg e Ca, identificados por picos de baixa intensidade. Esses resultados estão de acordo com a literatura Silva (2005).

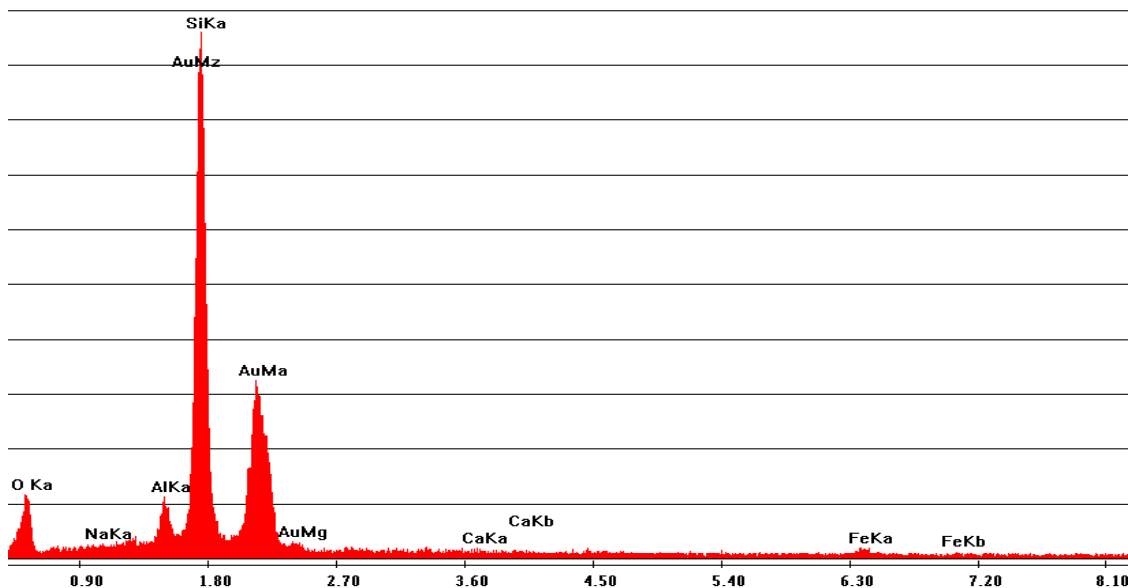


Figura 4.8 - Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva da argila A24.

Analisando a Figura 4.8, observou-se a presença dos principais componentes das argilas esmectíticas, confirmando os resultados da fluorescência de raios-X. Percebeu-se picos mais destacados de Si, Al, Mg e Fe. O Na marca presença num pico de baixa intensidade, porém maior que o de Ca que também é detectado no ponto analisado da amostra.

Logo, através dos resultados de EDS, foi possível verificar que o comportamento dos catalisadores A23 e A24 repetiram-se, devido ao fato de ambos tratarem-se de argilas esmectíticas ácidas, embora o catalisador A24 apresentou-se com menor intensidade para o caso dos elementos Na e Ca.

A presença de picos de Au e O não estão relacionados com a natureza das argilas, deve-se simplesmente, ao processo de metalização a vácuo necessário para poder efetuar a microscopia eletrônica de varredura.

4.3.6 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL (BET)

A acessibilidade da superfície catalítica aos reagentes gasosos é de importância considerável na seleção dos materiais sólidos que tem que funcionar como catalisadores para reações heterogêneas. A medida da área da superfície é

extremamente importante na predição do desempenho do catalisador na reação heterogênea gasosa. A textura das argilas A23 e A24 foram estudadas através da medida da área específica. Os resultados obtidos nessa caracterização textural estão mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Características texturais dos catalisadores argilosos.

CATALISADOR	ÁREA ESPECÍFICA (m²/ g)
A23	237.7057
A24	169.3425

Observando os resultados para a análise de BET expostas na Tabela 4.5 foi possível verificar que o catalisador A23 apresentou uma área superficial, na faixa de 237.7057 (m²/ g) , enquanto o catalisador A24 a faixa de 169.3425 (m²/ g). Fazendo uma análise dos resultados foi possível observar que o catalisador A23 apresentou uma maior área superficial, logo, pode-se afirmar que provavelmente o mesmo apresentará uma melhor atividade catalítica no processo de produção do biodiesel por possuir um maior número de sítios ativos, que o catalisador A24, devido ao fato que para catalisadores heterogêneos quanto maior a área disponível para adsorção, mais eficiente será o catalisador no processo [RODRIGUES *et. al.*, 2006] .

Essa análise textural vem corroborar com os resultados encontrados na análise de DRX e FRX, sugerindo que provavelmente o catalisador A23 apresentará um melhor comportamento catalítico devido às modificações ácidas sofridas em sua estrutura terem proporcionado uma alta área específica, conseqüentemente um aumento da atividade catalítica e adsorvente desse mineral argiloso.

4.4 PARTE 4: CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA E DOS BIODIESEIS PRODUZIDOS ATRAVÉS DO SISTEMA S3

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

Foram realizadas as seguintes caracterizações no óleo da soja: composição química, umidade, acidez, densidade 20°C, glicerol total e viscosidade 40°C que serão detalhadas abaixo.

4.4.1.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE SOJA

Na Tabela 4.6, encontra-se descrita a composição química do óleo de soja comercial utilizados nessa pesquisa.

Tabela 4.6 – Composição de ácidos graxos do óleo de soja utilizado.

ÁCIDOS GRAXOS	CONCENTRAÇÃO (%)
Palmitato	12,36
Estearato	4,61
Oléico	26,82
Linoléico	51,2
Linolênico	5,01

Fazendo uma análise dos resultados da Tabela 4.6 observou-se que à composição química dos ésteres encontrou-se na mesma faixa reportada por Rossi (2000), tratando-se, portanto de um óleo de soja comercial, tendo em vista que, os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triacilgliceróis ou triglicerídios), cujos ácidos graxos contêm cadeias variando de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação.

Conforme exposto na Tabela 4.6, verificou-se ainda que o óleo de soja utilizado nessa pesquisa tratava-se de uma mistura principal dos óleos:

Palmitato, Estearato, Oléico, Linoléico e Linolênico, confirmando as concentrações descritas pela literatura.

4.4.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja utilizado para a obtenção do biodiesel foi submetido às diversas análises, dentre elas pode-se ressaltar o de índice de acidez e teor de umidade, pois são as variáveis importantes no processo de produção do biodiesel.

A Tabela 4.7 apresenta os dados comparativos para índice de acidez, teor de umidade, viscosidade cinemática, glicerol total e densidade para o óleo de soja utilizado para nessa pesquisa.

Tabela 4.7– Características físico-químicas do óleo de soja.

ANÁLISES	OLEO DE SOJA ESTUDADO
UMIDADE A 85°C (%)	0,0137
ÍNDICE DE ACIDEZ (mg de NaOH/g)	0,2748
GLICEROL TOTAL (%)	4,89
DENSIDADE 20°C (g/cm ³)	0,9202
VISCOSIDADE 40°C (mm ² / s)	32,8097

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.7, verificou-se que o teor de umidade foi 0,0137% e o índice de acidez de 0,2748, estando portanto dentro das especificações reportadas por Fagundes (2006) e Freedman *et. al.*, (1984) que afirmaram que os óleos que apresentam valores superiores a 0,8 de acidez e 0,3 de umidade promovem a reação de saponificação, transformando os

ácidos graxos livres em sabão e formando moléculas de água, afetando diretamente o rendimento

Logo, esses valores de índice de acidez e teor de umidade indicam que durante a reação de transesterificação para produção do biodiesel de soja provavelmente não ocorrerão reações paralelas como a reação de saponificação, nem o rendimento da mesma será afetado diretamente.

As demais análises foram realizadas apenas como parâmetro comparativo com os valores encontrados para o biodiesel formado a partir das 16 composições. Logo, os valores apresentados pela Tabela 4.7 para essas análises foram: glicerol total do óleo de soja foi 4,89%, densidade 0,9202 g/cm³ e viscosidade do óleo de soja foi de 32,8097.

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL ETÍLICO E METÍLICO

Para caracterização do biodiesel obtido, utilizou-se os seguintes técnicas: composição química, umidade, acidez, viscosidade cinemática, teor de éster, teor de álcool e cromatografia gasosa.

4.4.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIODIESEL

Na Tabela 4.8 abaixo encontram-se descritas os ácidos graxos para as 16 composições estudadas no desenvolvimento desta pesquisa.

Quadro 4.8 – Composição de ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja, via rota etílica e metílica.

ÁCIDOS						
GRAXOS	Palmitato	Estearato	Oléico	Linoléico	Linolênico	Palmitênico
C1 (%)	17,17	4,61	31,63	43,89	2,68	-
C2 (%)	25,33	28,70	22,63	23,32	-	-
C3 (%)	19,66	4,76	36,17	37,21	2,17	-
C4 (%)	22,06	9,61	31,36	16,32	20,64	-
C5 (%)	18,85	4,04	38,15	37,03	1,91	-
C6 (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	-
C7 (%)	26,80	9,82	26,83	21,69	14,84	-
C8 (%)	28,01	5,91	50,77	12,83	2,46	-
C9 (%)	16,47	3,26	23,26	51,53	5,46	-
C10 (%)	17,59	7,71	22,74	15,39	23,44	13,11
C11 (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
C12 (%)	21,28	7,61	33,60	6,68	20,85	9,95
C13 (%)	2,20	0,74	1,87	30,62	48,88	15,67
C14 (%)	23,57	9,81	27,20	10,37	18,16	10,86
C15 (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd
C16 (%)	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd	Nd

Nd= não determinado

Fazendo uma análise dos resultados da Tabela 4.8 observou-se que a composição química das amostras referentes aos ésteres etílicos (C1, C2, C5, C6, C9, C10, C13, C14) encontravam-se na mesma faixa reportada por Ferrari, Oliveira e Scabio (2005), não havendo muitas discrepâncias desses valores, por tratarem-se de ácidos graxos do biodiesel de óleo de soja produzidos via rota etílica.

Outro fator importante reportado por Rossi (2005), que pode ser verificado pelos resultados apresentados através da Tabela 4.8 é que para estes ácidos graxos, a proporção relativa é mantida constante após a reação de transesterificação, compondo mais de 95% do teor de ácidos graxos do óleo.

Conforme exposto na Tabela 4.8, nas 16 composições verificou-se a presença uma mistura principal dos óleos: Palmitato, Estearato, Oléico, Linoléico e Linolênico, confirmando as concentrações descritas pela literatura [FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO 2005] para o biodiesel etílico e Palmitato, Estearato, Oléico, Linoléico, Linolênico e Palmitoléico para o biodiesel metílico, também confirmando do que foi descrito por Candeia (2008).

Analisando o comportamento das 16 composições foi possível constatar que não se percebe diferenças significativas nas composições preparadas com o mesmo catalisador, seja biodiesel via rota metílica ou etílica, no que diz respeito aos teores de ácidos graxos. Porém, a diferença de composição entre os biodieseis preparados com catalisadores A23 e A24 foi percebida pela presença do ácido graxo palmitoleíco evidenciado nas amostras preparadas com o catalisador A24.

Comparando esses resultados com o resultado para o óleo puro, percebe-se que há uma redução para todas as 16 composições dos ácidos graxos insaturados e um acréscimo dos ácidos graxos saturados. Esse comportamento pode ser explicado levando-se em consideração que quando ocorre reação de transesterificação, ocorre a quebra das insaturações dos triacilgliceróis, ocasionando uma redução dos ácidos graxos insaturados que transformam-se em ácidos graxos saturados, todo esse processo ocasiona uma redução dessa viscosidade do óleo, indicando a eficácia do processo de transesterificação [CANDEIA, 2008].

Outro fator que pode ser observado foi que à proporção que se eleva a temperatura da reação transesterificação, os resultados da concentração de ácidos graxos no biodiesel formado foram alterados. Os ácidos graxos saturados (Palmitato, Estearato) sofreram uma redução e os ácidos graxos insaturados (Oléico, Linoléico e Linolênico) sofreram um aumento. Esse comportamento foi observado tanto para o biodiesel produzido via rota etílica, quanto para as amostras de biodiesel produzidas via rota metílica. Esse fato confirmou o que foi descrito pela literatura [FERRARI, OLIVEIRA e SCABIO, 2005] quando relatava

que a elevação da temperatura altera os teores de ésteres, por isso é importante que se determine a temperatura ideal para o processo de transesterificação evitando decomposição do óleo.

4.4.2.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL

Com a finalidade de comprovar a eficiência da utilização de catalisadores argilosos para produção do biodiesel, foram realizadas as caracterizações físico-química do biodiesel obtido, utilizando-se os seguintes técnicas: composição química, umidade, índice de acidez, viscosidade cinemática, teor de éster, teor de álcool e cromatografia gasosa.

As caracterizações do biodiesel obtida, encontram-se na Tabela 4.9, onde os parâmetros estabelecidos estão de acordo com a resolução N^o 7 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de 19.3.2008- DOU 20.3.2008.

Tabela 4.9: Caracterização físico-química do biodiesel etílico e metílico.

TEMPERATURA	°C	200	100	200	100	200	100	200	100	200	100	200	100	200	100	200	100	ESPECIFICAÇÕES ANP
TEMPO DE REAÇÃO	Min	30	30	30	30	60	60	60	60	30	30	30	30	60	60	60	60	
ANÁLISES	UNIDADES	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	
Umidade a 85°C máx	(%) massa	0,02	0,021	0,03	0,028	0,023	0,010	0,022	0,013	0,018	0,024	0,027	0,030	0,030	0,023	0,026	0,024	0,05
Índice de acidez máx	(mg de NaOH/g)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,50
Glicerol livre, máx.	(%) massa	0,0052	0,0003	0,002	0,0001	0	0,0063	0,0029	0,0165	0,0021	0,0004	0,0003	0,0002	0,0087	0,0001	0,0003	0,0002	0,02
Glicerol total, máx.	(%) massa	0,0019	0,00046	0,001	0,0004	0	0,003	0,00093	0,00776	0,00129	0,0005	0,00055	0,00047	0,0041	0,0004	0,00039	0,00048	0,25
Viscosidade Cinemática 40°C	(mm ² /s) massa	25,09	31,71	21,83	31,55	20,63	31,43	28,91	31,91	27,57	31,78	28,20	31,97	25,96	31,98	28,04	31,45	3,0-6,0
Teor de Êster min.	(%) massa	10,53	0,36	13,99	0,70	17,42	0,45	5,38	0,16	4,47	0,54	3,42	0,77	7,03	0,51	3,64	0,92	96,5
Teor de Álcool Max.	(%) massa	0,0054	0,0048	0	0,0003	0	0	0,0007	0	0,0003	0,0021	0,0021	0,0036	0,0141	0,0064	0,007	0	0,20
Monoglicerídeos	(%) massa	0,97	0,21	1,52	0,11	0,41	0,12	0,9	0,12	0,33	0,19	0,16	0,13	0,55	0,11	0,29	0,12	Anotar
Diglicerídeos	(%) massa	12,04	2,63	9,11	1,66	17,70	1,61	7,53	1,61	6,50	3,42	4,52	2,25	9,02	1,45	9,45	2,16	Anotar
Triacilglicerídeos	(%) massa	86,98	97,16	89,37	98,23	81,89	98,27	91,57	98,27	93,17	96,39	95,32	97,62	90,42	98,44	90,26	97,72	Anotar

Segundo Candeia (2008), a qualidade do biodiesel produzido é um fator que condiciona um bom funcionamento e tempo de vida útil de um motor. Independente da rota tecnológica de produção, a aceitação do biodiesel no mercado precisa ser assegurada e, para isso, é imprescindível que esse produto esteja dentro das especificações internacionalmente aceitas para o seu uso. Neste sentido, as análises físicas e químicas dos biocombustíveis derivados do óleo de soja neste trabalho, foram comparadas com a resolução da ANP N^o7.

Observando a Tabela 4.9 verificou-se que os resultados obtidos para os biodieseis produzidos pela rota etílica e metílica utilizando os catalisadores A23 e A24, corroboraram com os limites permitidos pela agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

No que diz respeito à análise de Umidade à 85°C, verificou-se que todas as amostras encontraram-se de acordo com as especificações da ANP. As amostras variaram entre 0,01-0,03 %. Entretanto, é importante ressaltar que mesmo controlando a umidade dentro dos limites estabelecidos, o biodiesel requer atenção, pois por ser higroscópico o mesmo possui afinidade com o vapor d'água. A literatura aponta que a presença de água em excesso no combustível pode provocar corrosão nos motores que o utilizam, além de favorecer o crescimento de microrganismos [CANDEIA, 2008].

Para a análise do Índice de Acidez foi possível observar que todos os valores encontraram-se de acordo com os limites permitidos pela ANP. Verifica-se uma variação de 0,4-0,3 mg de NaOH/g. O índice de acidez elevado pode catalisar reações intermoleculares dos triacilgliceróis, ao mesmo tempo em que afeta a estabilidade térmica do combustível na câmara de combustão, além disso, para o caso do carburante de óleo, a elevada acidez livre tem ação corrosiva sobre os componentes metálicos do motor [LIMA, 2008].

Para os valores de Glicerol Livre e Glicerol Total verificou-se que os resultados obtidos para todas as amostras atenderam a legislação que estabelece uma tolerância máxima de 0,02% e 0,25%, respectivamente. Percebeu-se uma variação para o glicerol total de 0-0,003% e para o glicerol livre de 0-0,002%. Através desse resultado foi possível comprovar a eficiência do processo de purificação utilizado para esses biodieseis [CANDEIA, 2008].

Os valores para a Viscosidade Cinemática a 40°C para todos os biodieseis obtidos a partir dos catalisadores heterogêneos encontraram-se acima do limite

permitido pela ANP. Este valor pode ser atribuído aos elevados teores de di e triacilglicerídeos, conforme verificado através da análise cromatográfica exposto na Tabela 4.9. Porém, fazendo uma análise desse resultado, para as 16 composições de biodiesel, observou-se que antes do processo de transesterificação, a viscosidade absoluta do óleo de soja era de aproximadamente 32,80 (mm²/s) devido ao tamanho da cadeia dos ácidos graxos, Tabela 4.8. Depois da reação de transesterificação, com biodieseis nas rotas etílica e metílica evidenciou-se uma redução dessa viscosidade, que foi proveniente da quebra dos triacilgliceróis, tendo como resultados os ésteres metílicos e etílicos, indicando a eficácia do processo de transesterificação. Destaque para a amostra C5 que apresentou uma menor viscosidade e conseqüente uma maior conversão parcial do biodiesel, esse resultado pode ser explicado levando-se em consideração que devido esse material ter sido submetido a temperaturas elevadas (200°C), houve uma maior quebra das insaturações ocasionando a diminuição da viscosidade. Esses resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Candeia (2008).

Observando os resultados do Teor de Éster verifica-se que os valores encontraram-se de acordo da especificação da ANP. Variando entre 0,36-17,42 %. Analisando esses resultados foi possível observar que as dentre as composições estudadas utilizando o catalisador A23, percebeu-se que as composições que apresentaram uma melhor conversão foram a C5, C3, C1 e C7 apresentando conversões de 17,42%, 13,99%, 10,53% e 5,38% respectivamente. Já dentre o lote das composições utilizando o catalisador A24 foram a C13, C9, C15 e C11 apresentando conversões de 7,03% , 4,47%, 3,64% e 3,42%. Esses resultados demonstraram que:

1- Conforme descrito na literatura [GRABOSKI, 1998 *apud* SILVA, 2008] a temperatura é um fator que influencia na reação de transesterificação. Silva (2008) reporta em seus trabalhos que obteve as maiores conversões de seus catalisadores heterogêneos quando utilizou temperaturas que variaram acima de 200°C. O estudo realizado por Silva (2008) vem a corroborar com os resultados obtidos nessa tese. Pois através desta, foi possível verificar que dentre as 16 composições utilizando as amostras A23 e A24 as que obtiveram uma maior conversão foram aquelas que utilizaram 200°C no processo de transesterificação (Destaque para o lote A23 = C5, C3, C1 e C7/ Destaque para o lote A24= C13, C9, C15 e C11). Esse resultado pode ser explicado levando-se em consideração que a conversão do éster aumenta com o

aumento da temperatura [SILVA, 2008]. Destacou-se então a amostra C5 como sendo o biodiesel que apresentou uma melhor conversão.

2- Outro fator que influencia na reação de transesterificação é o tempo de reação. Candeia (2008) descreveu em sua tese que altos rendimentos e conversões da reação transesterificação estavam diretamente interligados com o tempo reacional. A mesma descreveu que os ésteres de ácidos graxos etílicos levam 60 minutos para serem transesterificados completamente. Deste modo, os resultados encontrados estão coerentes com a literatura, pois novamente dentre as 16 composições utilizando as amostras A23 e A24 as que apresentaram maior conversão foram os submetidos a 60 minutos de reação, ou seja, C5, C3, C1, C7, C13, C9, C15 e C11. Esse efeito pode ser explicado pela excitação e relaxação dos elétrons, uma vez que está ocorrendo uma mudança estrutural para a formação dos produtos, logo faz-se necessário um tempo determinado para que a reação ocorra completamente. Novamente destacou-se o material C5 como sendo o biodiesel que apresentou melhor conversão.

3- A razão molar álcool e triacilglicerídeo também são variáveis importantes e afetam o rendimento do éster, descreveu Silva (2008) em seus trabalhos. A literatura mostra ou que a relação estequiométrica para transesterificação geralmente requer a utilização de uma razão mínima de três mols de álcool e um mol de triacilglicerídeo e que a razão molar está diretamente associada com o tipo de catalisador. Nesse trabalho foi utilizado uma razão molar de 1,76:1 de etanol em relação ao óleo de soja e 8,1:1 de metanol em relação ao óleo de soja. Freedman (1986) necessitou de uma relação de 30:1 de butanol em relação ao óleo de soja para uma reação catalisada por ácido, enquanto a mesma reação catalisada por base requereu somente uma relação de 6:1 para se conseguir o mesmo rendimento em éster para um dado tempo de reação. Silva (2008) mostrou que realizando reação de transesterificação para produção de biodiesel de óleo de soja utilizando catalisador heterogêneo obteve maiores conversões quando utilizou razões molares de 13:1 álcool óleo de soja. Logo, comparado os resultados obtidos nessa tese para a composição que apresentou a melhor conversão, amostra C5, percebeu-se que a conversão parcial de 17,42% é considerada alta para a razão molar de 1,76:1, quando comparada com os demais autores. Demonstrando com isso a eficiência da utilização de catalisadores a base de argilas para produção de biodiesel. Percebeu-se ainda que para melhorar esses valores de conversão existe a necessidade de

otimizar os valores da razão molar utilizada para esse catalisador (A23), ficando a sugestão para trabalhos futuros na área.

4- Candeia (2008), descreveu em seu trabalho que existe uma diferença significativa na síntese do biodiesel quando se altera o tipo de álcool (biodiesel metílico e etílico) utilizado no processo de transesterificação. Os resultados obtidos nessa tese confirmaram a afirmação do autor. Percebeu-se que os catalisadores a base de argilas quando submetidos a reações de transesterificação, utilizando o etanol e o óleo de soja, a elevadas temperaturas (de 200°C) apresentaram um melhor desempenho desses materiais quando comparadas com metanol e óleo de soja. A amostra A23 apresentou um desempenho de pelo menos 2 vezes maior do que o mesmo material submetido às mesmas condições porém utilizando metanol. Esse fato pode ser explicado levando-se em consideração que as composições preparadas com etanol apresentaram uma maior eficiência de separação de fases que contém os ésteres (parte superior) e o glicerol (parte inferior), aumentando com isso o rendimento [CANDEIA, 2008].

5- O catalisador utilizado, segundo Silva (2008), também é um fator que influencia a reação de transesterificação. Silva (2008) ressaltou que catalisadores alcalinos são mais efetivos na reação de transesterificação quando comparados ao catalisador ácido. A concentração em peso do catalisador poderá levar a um aumento da conversão, porém deve ser levado em conta os custos extras relacionados com a remoção do mesmo no meio reacional. Observando o desempenho dos catalisadores utilizados nesse processo (A23 e A24) de produção do biodiesel com óleo de soja, via rota etílica e metílica, verificou-se que o catalisador A23 apresentou melhores valores de conversão, destaque para a composição C5. Esse comportamento pode ser explicado levando-se em consideração a diferença de estrutura apresentada pelos catalisadores A23 e A24, conforme discutida anteriormente neste capítulo. Logo, a melhor eficiência apresentada pelo catalisador A23 deve-se provavelmente ao mesmo apresentar fases diferenciadas que contemplam o aparecimento da fase montmorilonita (verificado através da análise de DRX), o qual em trabalhos realizados por Rodrigues *et al.* (2006) comentou-se que os materiais argilosos que apresentam a montmorilonita como argilomineral em sua estrutura apresentam propriedades catalíticas interessantes devido ao fato desses materiais após sofrerem modificações ácidas apresentarem alta área específica, alta porosidade, alta acidez e serem termicamente estáveis, já que o tratamento ácido da

montmorilonita tem a finalidade de aumentar a mesoporosidade contribuindo como um suporte catalítico efetivo. Além disso, também foi possível verificar que a amostra A23 apresentou uma maior cristalinidade, verificada pela elevada intensidade de pico, quando comparada com a amostra A24 e segundo a literatura, quanto maior a cristalinidade, mais sítios ativos apresentará o material. Outro fator que foi levado em consideração foi a existência de uma diferenciação na composição química entre os catalisadores A23 e A24. O catalisador A24 apresenta um maior teor de ferro o qual provavelmente dificultou seu uso na catálise [CETEM]. Rodrigues (2006), diz que o comportamento catalítico de materiais argilosos é governado pela extensão e natureza da superfície externa, que ao ser modificada por tratamentos químicos e térmicos, aumenta a atividade catalítica e adsorvente de minerais argilosos, mas tratamentos muito fortes diminuem essa atividade, logo, conforme discutido nos resultados de FRX a severidade do tratamento aplicada a argila A24 provavelmente confirmou a diminuição de sua atividade catalítica. Um outro parâmetro que favoreceu a adsorção da argila A23 foi o fato da mesma apresentar uma área superficial maior (confirmada pela análise de BET) que a amostra A24, pois trabalhos realizados por Rodrigues (2006), mostraram que quanto maior a área disponível para adsorção, mais eficiente será o catalisador.

6- Por fim, trabalhos realizados com catalisadores heterogêneos no Lacom-Laboratório de combustíveis e materiais da UFPB, mostraram que a forma de preparação e adição dos componentes no reator para ocorrência da reação de transesterificação influenciaram o resultado final de conversão. Os mesmos conseguiram demonstrar a necessidade de realizar uma ativação com álcool nesses catalisadores antes de colocá-los em contato com fração óleo/álcool. Logo, seria possível melhorar os valores de conversão (para catalisador A23) desta tese se fosse utilizado a ordem de adição dos reagentes sugerida pelos pesquisadores da UFPB, ficando a sugestão para trabalhos futuros na área.

Para os valores obtidos a partir da cromatografia gasosa, Candeia (2008) ressaltou que a reação de transesterificação ocorre em três etapas. Inicialmente, a molécula de triacilglicerídeo é convertida em diacilglicérideo, depois em monoacilglicerídeo e finalmente, em glicerol, produzindo um mol de éster a cada etapa reacional e liberando a glicerina como co-produto. Diante disto, ao analisando-se a Tabela 4.9 observou-se que das 16 composições de biodieseis os valores foram elevados para os teores de mono, di e triacilglicerídeos, razão já discutida

anteriormente e atribuída principalmente à baixa razão molar utilizada para os biodieseis em estudo nessa tese. O melhor resultado observado foi para o catalisador A23, quando utilizado com as condições da composição C5 (T=200°C, t= 60min, etanol). Mais uma vez esse resultado mostrou que faz-se necessário um ajuste dos parâmetros físicos e químicos do processo de produção do biodiesel, quando se utiliza catalisadores a base de argila. Diante deste princípio, foi possível observar que mesmo não tendo trabalhado nessa tese com parâmetros otimizados para esse tipo de catalisador heterogêneo, foi verificado que argilas ácidas podem ser utilizadas na catálise de forma eficiente no processo de produção do biodiesel, sendo portanto mais uma opção tecnológica de utilização desses catalisadores no biodiesel.

CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- As condições de reações utilizadas por Silva (2007), não reproduziram um bom resultado para este trabalho. Mesmo assim, foi possível obter dois materiais argilosos (A23 e A24) com potencial para catálise.
- Os resultados de caracterização físico-química das argilas evidenciaram que a estrutura da argila influencia a sua aplicação na catálise. Sendo assim, a argila ácida A23 demonstrou ter melhores propriedades catalíticas que a amostra A24, quando utilizadas para obtenção do biodiesel.
- Utilizando o catalisador argiloso A23, foi possível obter conversões satisfatórias, observada pelos resultados demonstrados da composição C5.
- O tipo de álcool (biodiesel metílico e etílico) utilizado influencia o processo de transesterificação. Para catalisadores argilosos verificou-se que o etanol demonstrou ter melhor desempenho nas reações de transesterificações.
- As informações obtidas por cromatografia gasosa confirmaram a composição química predominantemente saturada dos ésteres de ácidos graxos, que formam o biodiesel.
- A razão molar é um fator que influencia o processo de transesterificação, razões molares mais elevadas aumentam a conversão.
- A temperatura é um fator que influencia o processo de transesterificação, para este trabalho observou-se maiores conversões quando utilizou-se 200°C.
- O tempo é um fator que influencia o processo de transesterificação, para este trabalho observou-se maiores conversões quando utilizou-se um tempo de 60 minutos para as reações de transesterificações .
- Para a razão molar álcool etílico: óleo = 1,76 a melhor condição estudada foi à temperatura de 200°C e tempo 60 minutos de reação.

Uma avaliação dos resultados indica que é possível obter o biodiesel a partir de catalisadores argilosos, porém investigações adicionais sobre otimização das condições experimentais utilizando catalisadores heterogêneos são necessárias, tendo em vista a melhoria do processo de produção do biodiesel.

“ Toda honra e toda glória sejam dadas somente a ti, Deus! Amém!”

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para realização de trabalhos futuros sugere-se:

- Continuação de um estudo mais detalhado sobre a utilização de catalisadores argilosos para produção de biodiesel.
- Estudo de outros tipos de argilas para produção de biodiesel.
- Estudo detalhado dos parâmetros que influenciam o processo de transesterificação: tipo de álcool (metílico e etílico), temperatura, tempo, razão molar utilizados no processo de transesterificação.
- Estudar o processo de esterificação utilizando argilas.
- Realizar estudos econômicos para avaliar a viabilidade das argilas ácidas como catalisadores no processo de obtenção do biodiesel.

REFERÊNCIAS

ABREU, S. F. Recursos minerais do Brasil, Ed. Edgard Blücher, 2ª ed., V. 1, São Paulo-SP, 324p., 1973.

ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO, Departamento Nacional da Produção Mineral, Parte III: Estatística por Substância, p. 34-46, 2005.

ALMERINDO, G. I.; MONTEIRO, R. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; FAJARDO, H.; PROBST, L. F. D.; Catalisador Heterogêneo MgO obtido por diferentes métodos para a produção de biodiesel – rota etílica. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br>>. Acesso em: 27 maio 2008.

ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C, Catalytic Process to the Esterification of Fatty Acids Presentes in the Acid Grounds of the Palm Using Acid Solid Catalysts, WO 2004096962, 2004.

ARANDA, D.A.G.; ANTUNES, O.A.C, Processo Catalítico para Esterificação de Ácidos Graxos Presentes na Borra Ácida da Palma Utilizando Catalisadores Sólidos Ácidos, PI 0301103-8, 2003.

BAILEY,S.W, BRINDLEY,G.W.;JOHNS,W.D.;MARTIN,R.T,ROSS,M. Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature, Clays and clay minerals nº 19, 129,1971.

BARBOSA, R. – Efeitos de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonítica nacional para o desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Campina Grande,Campus I, Campina Grande, 2005.

BOLGER, R. Foundry Minerals, Industrial Minerals, (351), 29-39, 1996.

BRASIL. Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/legis/leis/11097_2005.htm> . Acesso em: 02 de agosto de 2007.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E. J. Amer. Soc, v. 62, p. 1723, 1940.

CANDEIA, A. R. Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias. Tese de doutorado, UFPB, João Pessoa-PB, 2008.

CANAKCI, M.; MONYEM, A.; VAN GERPEN, J.H. - Trans. ASAE 42, 1565–1572, 1999.

CETMIC- C.Volzone, L. B. Garrido. - Changes in suspension properties of structural modified montmorillonites, 2008.

CETEM - Caracterização, Ativação E Modificação Superficial de Bentonitas Brasileiras, 2008.

CIOLA, REMOLO – Fundamentos da Catálise, 1ª Ed. Moderna, Ed. da Universidade de São Paulo- USP; 1981.

CHANG, C. C. e WAN, S. W. China's motor fuels from tung oil. Ind. Eng. Chem. V. 39, p. 1543-1548, 1947.

CHEMKEYS. Disponível em: <<http://www.chemkey.com/bra>>. Acesso em: 03 out. 2008.

CHEN, M. I. B.; EGUCHI, M.; KUDO, T.; SHRESTHA S. Cobalto: Efeitos dos Promotores Alcalinos, Campinas, SP, J. Mol. Catal. B: Enzym. 16, 2001.

CLOTHIER, P.Q.E.; AGUDA, B.D.; MOISE, A.; Pritchard, H., - Chem. Soc. Rev. 22, 101–108, 1993.

COELHO, V.A. –Argilas pilarizadas :O que são e para que podem servir. Anais do 36º congresso Brasileiro de Cerâmica, Cambu, MG, 1992, anais do congresso,1992.

COSTA, B. J.; OLIVEIRA S. M. M. - Produção de biodiesel: Dossiê Técnico. Instituto de Tecnologia do Paraná, 2006.

DANA, J. D. Manual de mineralogia. Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 642p., 1969.

DUNN, R.O. – Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). Fuel Processing Technology 86, 1071– 1085, 2005.

DUNN, R.O. - J. Am. Oil Chem. Soc. 79, 915– 920, 2002.

FACIOLI, N. L.; GONÇALVES, L. A. G.; Modificação por via enzimática da composição triglicéridica do óleo de piqui (Caryocar brasiliense Camb). Química Nova, 21, 16, 1998.

FAGUNDES, F. P. – Influência das Variações Reacionais na Obtenção do Biodiesel de mamona e seu Comportamento Reológico em Misturas Binárias com o Combustível Diesel. Dissertação de Mestrado, Orientadora: Marta Costa, Natal – RN de agosto de 2006.

FAGUNDES, F. P.; BEZERRA J. P.; GARCIA, M. A.; MEDEIROS, A. C. R.; BORGES, M. R.; GARCIA, R. B; COSTA, M. “Avaliação das Propriedades do Óleo de Mamona na Produção de Biocombustível.” 3º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2 a 5 de outubro de 2005.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. - “Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.” Química Nova, V. 28, 2005.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catalise homogênea. Fundação Calouste Gubenkian. Lisboa, p 353, 1989.

FRANCO, J. H. R. Obtenção e caracterização de compósitos mineral/material carbonoso partindo-se de argila esmectítica, rejeito usado no descoramento de óleo de soja e sílica gel. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2003.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variable affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of American Oil Chemical Society*, v. 61, p. 1638-1643, 1984.

FREIRE, W. A., COSTA, A. C. F. M., NEVES, G.A., Preparação de Argilas Organofílicas para serem usadas como cargas em Matrizes Poliméricas de Polipropileno, PET, Poliéster e Poliuretano Relatório parcial de iniciação científica , Campina Grande- PB, Fevereiro de 2003.

FUKUNDA, H., KONDO, A., NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GALVÃO, L. P. F. C. – Avaliação Termoanalítica da Eficiência de Antioxidantes Na Estabilidade Oxidativa Do Biodiesel de Mamona. Dissertação de Mestrado, Orientador: Valter José Fernandes Júnior, Natal – RN, Novembro de 2007.

GOMES, C. F. Argilas: o que são e para que servem. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 457p., 1988.

GREGG, W.T. and GARDNER SUMMER, G. Adsorption Surface area and Porosity. Academic, New York, 1982.

GRIM, R. E. Clay mineralogy. McGraw-Hill Book Co., New York, 2nd ed., 1968.

HARRIES-REES, K. -Minerals in waste and effluent treatment, *Industrial Minerals*, 29-39, 1993.

JOSÉ, C. V. Obtenção e caracterização de argilas organofílicas preparadas em laboratório para adsorção de compostos fenólicos visando seu uso no controle ambiental de poluentes industriais. Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica de São Paulo. Orientador Prof. Dr. Pedro M. Buchler. São Paulo, 2003.

KANNAN, S.; DUBEN, A. and KNOZINGER, H., Synthesis and characterization of CuMgAl ternary hydrotalcites as catalysts for the hydroxylation of phenol. *Journal of Catalysis*, v. 231, pp. 381-392, 2005.

KNOTHE, G. - Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* 88, 669–677, 2007.

KNOTHE, G. - Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. *Revista A&G*, 47, Tomo XII, N 2, 2001.

KOUTROUBRAS, S. D.; PAPAKOSTA, D. K.; DOITSINIS, A. - “Adaptation and yielding ability of castor plant (*Ricinus communis* L.) genotypes in a Mediterranean climate.” *European Journal of Agronomy*, V. 11, p. 227-237, 1999.

KUSEC, K. T. Otimização da Transesterificação Etílica do Óleo de Soja em meio Alcalino. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2004.

LEE, J. S.; KIM, H. J.; KANG, B. S.; KIM, M. J.; PARK, Y. M.; KIM, D. K.; LEE, K. Y. “Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst”. *Catalysis Today*, 93–95, 315–320, 2004.

LEUNG, D.Y.C.; KOO, B.C.P.; GUO, Y. - Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology* 97, 250–256, 2006.

LIMA, L. N.; CARVALHO, M. W. N. C.; SANTOS, J. C. O.; Estudo da estabilidade térmica e oxidativa do óleo de algodão. *Revista Química no Brasil*, v. 2, p. 91-96, 2008.

LIMA, L. N. Obtenção de Biodiesel a partir da Mistura dos Óleos de Milho e Algodão Usando Catalisador Homogêneo e Heterogêneo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Campina Grande – PB, Brasil. 2008.

LIMA, P. C. R. O Biodiesel e a Inclusão Social, Consultoria Legislativa, Brasília – DF de março de 2004.

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

MACEDO, A. G., MACEDO, J. A. Produção de Biodiesel por Transesterificação de Óleos Vegetais. *Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, Brasília – DF, n.: 32, jan/jun. 2004.

MACKENZIE, R. C. The classification and nomenclature of clay minerals. *Clays Min. Bull.* v. 4, p. 52, 1959.

MAY, C. Y.; LIANG, Y. C.; FOON, C. S.; NGAN, M. A.; HOCK, C. C.; BASIRON, Y. – The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Palm Diesel, *fuel* 85, 867–870, 2006.

MEIRELLES, F. S. Biodiesel. Informe Departamento Econômico FAESP, n. 67, Out. 2003.

MOORE, D. M.; REYNOLDS Jr., R. C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, 332p., 1989.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; ARTORI, R. A. CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa, *Química nova* 23(6)2000.

OBREGÓN, C. L. Obtenção de biodiesel através da transesterificação enzimática: energia alternativa para auto – desenvolvimento. Projeto de pesquisa. Outubro, 2004.

O'DRISCOLL, M. –European cat litter- Industrial Minerals, 46-65, 1992.

PARENTE, E. S. - Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado. Tecbio, Fortaleza, CE. 2003.

PLÁ, J. A.; Perspectiva do biodiesel no Brasil. Indicadores Econômicos FEE, Porto Alegre, v. 30, n. 2, p. 179-190, setembro 2002.

PLÁ, J. A. – Histórico do biodiesel e suas perspectivas. Universidade Federal do Ceará, 2006.

QUILLET, ENCICLOPÉDIA AUTODIDÁTICA Tomo III, Editora Finsu, Panamá 1989;

RAMOS, L. P.; In: Anais do Congresso Brasileiro de Soja; Empresa Nacional de Pesquisa Agropecuária; Lodrina, PR, Brasil; 17 a 20 de maio, p 233, 1999.

RAY, S. S. & OKAMOTO, M. – Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. Progress in Polymer Science, 28, 1593-1641, 2003.

RECK, R. A. –Quaternary ammonium compounds- em Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3ª ed., vol. 19, p. 521, 2000.

REIS, D. R. Obtenção e caracterização de nanocompósitos Argilomineral / Material Carbonoso. Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo 2004.

REZENDE, M. J. C. ;FARIA, R. C. M; OLIVEIRA, C. H.; PINTO, A C.; Avaliação de Catalisador a base de argila na produção de Biodiesel, Anais: 3º congressos Brasileiro de Petróleo e Gás. Salvador, 2005.

RODRIGUES, M. G. F.*et.al.* - Obtenção e caracterização de materiais argilosos quimicamente ativados para utilização em catálise. Cerâmica 52, 260-263, 2006.

ROSSI, L. F. S. Química Nova 23, 531, 2000.

SAEED, A. –Bentonite in animal feed, *Industrial Minerals*, (346), 47-51, 1996.

SANTAREM, J. –European market developments for absorbent clays, *Industrial Minerals*, (304), 35-47, 1993.

SANTO, R. T. Reação de Esterificação para Produção de Biodiesel e Estimação de Parâmetros Cinéticos. Projeto final em Engenharia Química – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, 2005.

SANTOS, T. P. - Planejamento Experimental Aplicado a Reação de Catálise Homogênea Básica para Produção de Biodiesel. Dissertação de Mestrado, Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda, UFRJ, Rio de Janeiro , 2007.

SILVA, A.A, RODRIGUES,M.G.F., SILVA, M.C., Caracterização de Argilas de Boa Vista- PB Pilarizadas, Relatório final de iniciação científica PIBIC/CNPq, Campina Grande- PB, Agosto de 2000.

SILVA, A. A. Atividade Catalítica em Sistemas Homogêneos e Heterogêneos na Produção do Biodiesel utilizando a Reação de Transesterificação a partir do óleo de soja. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Campina Grande – PB, Brasil. Julho de 2007.

SILVA, A. A. Estudo de Argilas Organofílicas destinadas à separação óleo/água. Dissertação apresentada à Universidade Federal de Campina Grande, Campus I, Campina Grande, 2005.

SILVA, C. C. C. M. Produção de Biodiesel a partir do óleo de soja utilizando Hidrotalcita como catalisador. Dissertação de mestrado. Escola de Química / Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, Brasil. Setembro de 2008.

SING, K. S, *et. al.* Reporting physissorsoption data for gas systems with special reference to the determination surface-arae and porodity. Journal Pure Applled Chemistry, v. 57, p. 603, 1985.

SOLOMON, R.; CHASE, L. E.; BEN-GHEDALIA D. *et al.* The effect of nonstructural carbohydrate and addition of full fat extruded soybeans on the concentration and cholesterol content of muscle and adipose tissue freom ram lambs. J. Anim. Sci., 69:4055-4061, 1999.

SOUZA SANTOS, P. Ciência e tecnologia de argilas. 2ªed. São Paulo, Edgar Blucher, 1992.

SOUZA SANTOS, P.; VIEIRA COELHO, A. C. – Argilas como catalisadores industriais - uma revisão – 1ªparte - Revista Brasileira de Eng. Química, 11, (2), 35-44 1988.

SOUZA SANTOS, P. – Tecnologia de Argilas, Vol. 1 - fundamentos, Ed. da USP - Ed. Edgard Blücher Ltda 1975.

TAPANES, N. O. - Produção de Biodiesel a partir da Transesterificação de Óleo de Pinhão Manso (*Jatropha curcas* Lin). Estudo teórico e experimental, Exame de Qualificação ao Doutorado, Orientador: Donato Alexandre Gomes Aranda Escola de Química – UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

TEIXEIRA, V. G. Química Nova, 24, 808-8018, 2001.

THOMPSON, J. C. *et. al.* – Two year storage study with esters of rapessed. Transactions of the ASAE. University of Idaho – USA, v. 41, n. 4, p. 931 – 939, Julho/agosto. 1998.

TYSON, K. S. Biodiesel handling and use guidelines, NREL, Golden CO, , volume, p. 22, 2001.

UOSUKAINEN, YU-YEN LINKOA, MERJA LAMSAB, XIAOYAN WUA, JUKKA SEPPALAA AND PEKKA LINKOA. Biodegradable products by lipase biocatalysis. Journal of Biotechnology, v. 66, Issue 1, 18 Pages 41-50 November, 1998.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. de; SOUZA SANTOS, H. A importância das argilas industriais brasileiras. Química Industrial, v. 42, p. 33-37, 1992.

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

VAN OLPHEN, H. – An Introduction to clay colloid chemistry. Second edition, Interscience, New York, 1977.

WATANABE, Y.; PINIRODOM, P.;NAGAO, T.; KOBAYASHI, T.; NISHIDA, Y.; TAKAGI, Y. AND SHIMADA, Y. Production of FAME from acid oil model using immobilized Candida Antarctica lipase. J. Am. Oil Chem. Soc. 82(11): 825-831, 2005.

WRIGHT Jr, F. B. Bentonite markets, Industrial Minerals, (298), 43-52 ,1992.

XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalysis. Catalysis Letters, v. 107, n. 1/2, p. 53-59, 2006.

Disponível em: <www.biodiesel.gov.br>. Acesso em: 05 de Agosto de 2008.

Disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em: 10 de Setembro de 2008.

Disponível em: <www.biodieselbr.com/energia>. Acesso em: 10 de Setembro de 2008.

Disponível em: <www.wikipedia.org/wiki/Catalisador>. Acesso em: 1 de Junho de 2008.

Disponível em: <www.revistabiodiesel.com.br>. Acesso em: 1 de Junho de 2008.

Disponível em: <www.facabiodiesel.com.com.br>. Acesso em: 1 de Junho de 2008.

Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set2502.pdf>>. Claudia Pimentel T. Prates Ernesto Costa Pierobon Ricardo Cunha da Costa. Formação do Mercado do Biodiesel no Brasil Disponível. Acesso em: 1 de Junho de 2008.

Disponível em: <<http://veja.abril.com.br/index.shtml>>. Acesso em: 18 de Outubro de 2008.

Disponível em: <www.inmetro.gov.br> Acesso em: 1 de Junho de 2008.

Disponível em: <http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/biodieselp.htm> Acesso em: 1 de Junho de 2008.

Disponível em: <www.biotecnologia.com.br>. Acesso em: 1 de Junho de 2008.

ANEXOS

Anexo 01: Subdivisão natural do grupo das esmectitas

Subdivisão dos argilominerais do grupo da esmectítica	Alguns Argilominerais do grupo da esmectita	Fórmula	Comentário
Dioctaédrica	Montmorilonita propriamente dita	$M^{+}_{0,67} (Al_{3,33} Mg_{0,67}) (Si_8) O_{20} (OH)_4$	O argilomineral do grupo da esmectítica dioctaédrico mais conhecido e abundante é a montmorilonita propriamente dita (antigamente usada para dar nome ao grupo das esmectitas). A fórmula teórica de cela unitária está ilustrada na coluna anterior, sendo M^+ um cátion trocável hidratado, ou hidratável reversivelmente em presença de água líquida ou na forma de vapor, com carga +1, +2 ou +3 (SOUZA SANTOS, 1992).
	Beidelita:	$M^{+}_{0,67} (Al_4) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$	Um outro argilomineral do grupo da esmectita esmectítico dioctaédrico é a beidelita, a qual não contém Mg^{2+} ou Fe^{2+} na camada octaédrica; a carga negativa da camada 2:1 é devida à substituição do Si^{4+} por Al^{3+} nas duas folhas tetraédricas. A fórmula teórica da cela unitária está ilustrada na coluna anterior, e contém um grau de substituição isomórfica de 0,67 da CTC por cela unitária (SOUZA SANTOS, 1992).
	Nontronita	$M^{+}_{0,67} (Fe^{3+}_4) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$	As nontronitas apresentam alto conteúdo de ferro na camada octaédrica (SOUZA SANTOS, 1992).
	Saponita	$M^{+}_{0,67} (Mg_6) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$	
Trioctaédrica	Hectorita	$M^{+}_{0,67} (Mg_{5,33} Li_{0,67}) (Si_8) O_{20} (OH)_4$	
	Sauconita	$M^{+}_{0,67} (Zn_6) (Si_{7,33} Al_{0,67}) O_{20} (OH)_4$	

(*) M^+ é um cátion monovalente que fica entre as camadas basais para neutralizar o desbalanceamento de cargas na estrutura cristalina proveniente das substituições nas camadas octaédricas.

Anexo 03: Legislação ANP Nº 7, de 19.3.2008 – DOU 20.3.2008

O DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, no uso de suas atribuições,

Considerando o disposto no inciso I, art. 8º da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e com base na Resolução de Diretoria nº 207, de 19 de março de 2008,

Considerando o interesse para o País em apresentar sucedâneos para o óleo diesel;

Considerando a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, que define o biodiesel como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, derivado de óleos vegetais ou de gorduras animais, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil;

Considerando as diretrizes emanadas pelo Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, quanto à produção e ao percentual de biodiesel na mistura óleo diesel/biodiesel a ser comercializado;

Considerando a necessidade de estabelecer as normas e especificações do combustível para proteger os consumidores, resolve:

Art. 1º Fica estabelecida no Regulamento Técnico ANP, parte integrante desta Resolução, a especificação do biodiesel a ser comercializado pelos diversos agentes econômicos autorizados em todo o território nacional.

Parágrafo único. O biodiesel deverá ser adicionado ao óleo diesel na proporção de 2% em volume a partir de 1º de janeiro de 2008 ou em proporção definida por legislação aplicável.

Art. 2º Para efeitos desta Resolução, define-se:

I – biodiesel – B100 – combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução;

II – mistura óleo diesel/biodiesel – BX – combustível comercial composto de (100-X)% em volume de óleo diesel, conforme especificação da ANP, e X% em volume do biodiesel, que deverá atender à regulamentação vigente;

III – mistura autorizada óleo diesel/biodiesel – combustível composto de biodiesel e óleo diesel em proporção definida quando da autorização concedida para uso experimental ou para uso específico conforme legislação específica;

IV – produtor de biodiesel – pessoa jurídica autorizada pela ANP para a produção de biodiesel;

V – distribuidor – pessoa jurídica autorizada pela ANP para o exercício da atividade de distribuição de combustíveis líquidos derivados de petróleo, álcool combustível, biodiesel, mistura óleo diesel/biodiesel especificada ou autorizada pela ANP e outros combustíveis automotivos;

VI – batelada – quantidade segregada de produto em um único tanque que possa ser caracterizada por um "Certificado da Qualidade".

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores e Refinarias autorizadas pela ANP.

§ 1º Somente os Distribuidores e as Refinarias autorizados pela ANP poderão proceder mistura óleo diesel/biodiesel para efetivar sua comercialização.

§ 2º É vedada a comercialização do biodiesel diretamente de produtores, importadores ou exportadores a revendedores.

Art. 4º Os Produtores e Importadores de biodiesel deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 2 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha, de 1 (um) litro, referente à batelada do produto comercializado, armazenado em embalagem apropriada de 1 (um) litro de capacidade, fechada com batoque e tampa plástica com lacre, que deixe evidências em caso de violação, mantida em local protegido de luminosidade e acompanhada de Certificado da Qualidade.

§ 1º O Certificado da Qualidade deverá indicar a data de produção, as matérias-primas utilizadas para obtenção do biodiesel, suas respectivas proporções e observar todos os itens da especificação constante do Regulamento Técnico, bem como ser firmado pelo responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas, com a indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 2º O produto somente poderá ser liberado para a comercialização após a sua certificação, com a emissão do respectivo Certificado da Qualidade, que deverá acompanhar o produto.

§ 3º Após a data de análise de controle de qualidade da amostra, constante do Certificado da Qualidade, se o produto não for comercializado no prazo máximo de 1 (um) mês, deverá ser novamente analisada a massa específica a 20°C. Caso a diferença encontrada com relação à massa específica a 20°C do Certificado da Qualidade seja inferior a 3,0 kg/m³, deverão ser novamente avaliadas o teor de água, o índice de acidez e a estabilidade à oxidação a 110°C. Caso a diferença seja superior a 3,0 kg/m³, deverá ser realizada a recertificação completa segundo esta Resolução.

§ 4º As análises constantes do Certificado da Qualidade só poderão ser realizadas em laboratório do próprio produtor ou contratado, os quais deverão ser inspecionados pela ANP.

§ 5º Os laboratórios contratados mencionados no parágrafo anterior deverão cadastrar-se junto à ANP, após inspeção da ANP, conforme protocolo indicado no sítio da ANP.

§ 6º No caso de certificação do biodiesel utilizando laboratório próprio e contratado, o Produtor deverá emitir Certificado da Qualidade único, agrupando todos os resultados que tenha recebido do laboratório cadastrado pela ANP. Esse Certificado deverá indicar o laboratório responsável por cada ensaio.

§ 7º A amostra-testemunha e seu Certificado da Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária, pelo prazo mínimo de 2 meses e 12 meses, respectivamente.

§ 8º Os Produtores deverão enviar à ANP, até o 15º (décimo quinto) dia do mês, os dados de qualidade constantes dos Certificados da Qualidade, emitidos no mês anterior, com a devida indicação do material graxo e álcool usados para a produção do biodiesel certificado.

§ 9º Os Produtores deverão enviar à ANP, até 15 (quinze) dias após o final de cada trimestre civil, os resultados de uma análise completa (considerando todas as características e métodos da especificação) de uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre correspondente e, em caso de nesse período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar um

número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.

§ 10. Os dados de qualidade mencionados nos parágrafos oitavo e nono deste artigo deverão ser encaminhados, em formato eletrônico, seguindo os modelos disponíveis no sítio da ANP, para o endereço: cerbiodiesel@anp.gov.br.

§ 11. A ANP poderá cancelar o cadastro de laboratório indicado pelo Produtor, quando da detecção de não-conformidade quanto ao processo de certificação de biodiesel.

Art. 5º A documentação fiscal, referente às operações de comercialização e de transferência de biodiesel realizadas pelos Produtores e Importadores de biodiesel, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado da Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Parágrafo único. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número da inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 6º A ANP poderá, a qualquer tempo, submeter os Produtores e Importadores de biodiesel, bem como os laboratórios contratados à inspeção técnica de qualidade sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços de que trata esta Resolução, bem como coletar amostra de biodiesel para análise em laboratórios contratados.

§ 1º Esta inspeção técnica poderá ser executada diretamente pela ANP com apoio de entidade contratada ou órgão competente sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto na qualidade e confiabilidade das atividades de que trata esta Resolução.

§ 2º O produtor ou laboratório cadastrado na ANP ficará obrigado a apresentar documentação comprobatória das atividades envolvidas no controle de qualidade do biodiesel, caso seja solicitado.

Art. 7º É proibida adição ao biodiesel de: corante em qualquer etapa e quaisquer substâncias que alterem a qualidade do biodiesel na etapa de distribuição.

Art. 8º A adição de aditivos ao biodiesel na fase de produção deve ser informada no Certificado da Qualidade, cabendo classificar o tipo.

Art. 9º O não atendimento ao estabelecido na presente Resolução sujeita os infratores às sanções administrativas previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, alterada pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999, sem prejuízo das penalidades de natureza civil e penal.

Art. 10. Os casos não contemplados nesta Resolução serão analisados pela Diretoria da ANP.

Art. 11. Fica concedido, aos produtores e importadores de biodiesel, o prazo máximo de até 30 de junho de 2008 para atendimento ao disposto no

Regulamento Técnico anexo a esta Resolução, período no qual poderão ainda atender à especificação constante da Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004.

Art. 12. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação no Diário Oficial da União. Art. 13. Fica revogada a Resolução ANP nº 42, de 24 de novembro 2004, observados os termos do art. 11 desta Resolução.

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 1/2008

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se ao biodiesel, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em território nacional adicionado na proporção prevista na legislação aplicável ao óleo diesel conforme a especificação em vigor, e em misturas específicas autorizadas pela ANP.

2. Normas Aplicáveis

A determinação das características do biodiesel será feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da

"International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN).

Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo obtida segundo métodos ABNT NBR 14883 – Petróleo e produtos de petróleo – Amostragem manual ou ASTM D 4057 – Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products) ou ISO 5555 (Animal and vegetable fats and oils – Sampling).

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

2.1. Métodos ABNT

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6294	Óleos lubrificantes e aditivos – Determinação de cinza sulfatada
NBR 7148	Petróleo e produtos de petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa e °API – Método do densímetro
NBR 10441	Produtos de petróleo – Líquidos transparentes e opacos – Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica
NBR 14065	Destilados de petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14359	Produtos de petróleo – Determinação da corrosividade – método da lâmina de cobre
NBR 14448	Produtos de petróleo – Determinação do índice de acidez pelo método de titulação potenciométrica
NBR 14598	Produtos de petróleo – Determinação do Ponto de Fulgor pelo aparelho de vaso fechado Pensky-Martens
NBR 14747	Óleo Diesel – Determinação do ponto de entupimento de filtro a frio
NBR 15341	Biodiesel – Determinação de glicerina livre em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15342	Biodiesel – Determinação de monoglicerídeos, diglicerídeos e ésteres totais em biodiesel de mamona por cromatografia em fase gasosa
NBR 15343	Biodiesel – Determinação da concentração de metanol e/ou etanol por cromatografia gasosa
NBR 15344	Biodiesel – Determinação de glicerina total e do teor de triglicerídeos em biodiesel de mamona
NBR 15553	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação dos teores de cálcio, magnésio, sódio, fósforo e potássio por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES)
NBR 15554	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de sódio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15555	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação do teor de potássio por espectrometria de absorção atômica
NBR 15556	Produtos derivados de óleos e gorduras – Ésteres metílicos/etílicos de ácidos graxos – Determinação de sódio, potássio, magnésio e cálcio por espectrometria de absorção atômica

2.2. Métodos ASTM

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D93	Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester
ASTM D130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Tarnish Test
ASTM D445	Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)
ASTM D613	Cetane Number of Diesel Fuel Oil
ASTM D664	Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
ASTM D874	Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives
ASTM D1298	Density, Relative Density (Specific Gravity) or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer
ASTM D4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
ASTM D4530	Determination of Carbon Residue (Micro Method)
ASTM D4951	Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ASTM D5453	Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence
ASTM D6304	Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fisher Titration
ASTM D6371	Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels
ASTM D6584	Determination of Free and Total Glycerine in Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography
ASTM D6890	Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber

2.3. Métodos EN/ ISO

MÉTODO	TÍTULO
EN 116	Determination of Cold Filter Plugging Point
EN ISO 2160	Petroleum Products – Corrosiveness to copper – Copper strip test
EN ISO 3104	Petroleum Products – Transparent and opaque liquids – Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity
EN ISO 3675	Crude petroleum and liquid petroleum products – Laboratory determination of density – Hydrometer method
EN ISO 3679	Determination of flash point – Rapid equilibrium closed cup method
EN ISO 3987	Petroleum Products – Lubricating oils and additives – Determination of sulfated ash
EN ISO 5165	Diesel fuels – Determination of the ignition quality of diesel fuels – Cetane engine
EN 10370	Petroleum Products – Determination of carbon residue – Micro Method
EN ISO 12185	Crude petroleum and liquid petroleum products. Oscillating U-tube
EN ISO 12662	Liquid Petroleum Products – Determination of contamination in middle distillates
EN ISO 12937	Petroleum Products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer Titration
EN 14103	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
EN 14104	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of acid value
EN 14105	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free and total glycerol and mono-, di- and triglyceride content – (Reference Method)
EN 14106	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of free glycerol content
EN 14107	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of phosphorous content by inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry
EN 14108	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
EN 14109	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
EN 14110	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of methanol content
EN 14111	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of iodine value
EN 14112	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)
EN 14538	Fat and oil derivatives – Fatty acid methyl esters (FAME) – Determination of Ca, K, Mg and Na content by optical emission spectral analysis with inductively coupled plasma (ICP-OES)
EN ISO 20846	Petroleum Products – Determination of low sulfur content – Ultraviolet fluorescence method
EN ISO 20884	Petroleum Products – Determination of sulfur content of automotive fuels – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Tabela I: Especificação do Biodiesel

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 - EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	EN ISO 12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93 -	EN ISO 3679

Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342 (4) (5)	-	EN 14103
Resíduo de carbono (6)	% massa	0,050	-	4530	-
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	- EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número de Cetano (7)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19 (9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	- EN 14104 (10)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 (5) - -	6584 (10) - -	- EN 14105 (10) EN 14106 (10)
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 (5) -	6584 (10) -	- EN 14105 (10)
Mono, di, triacilglicerol (7)	% massa	Anotar	15342 (5) 15344 (5)	6584 (10)	- - EN 14105 (10)
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110
Índice de lodo (7)	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	EN 14112 (10)

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

- (4) O método ABNT NBR 15342 poderá ser utilizado para amostra oriunda de gordura animal.
- (5) Para biodiesel oriundo de duas ou mais matérias-primas distintas das quais uma consiste de óleo de mamona:
 - a) teor de ésteres, mono-, diacilgliceróis: método ABNT NBR 15342;
 - b) glicerol livre: método ABNT NBR 15341;
 - c) glicerol total, triacilgliceróis: método ABNT NBR 15344;
 - d) metanol e/ou etanol: método ABNT NBR 15343.
- (6) O resíduo deve ser avaliado em 100% da amostra.
- (7) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (8) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.
- (9) O limite máximo de 19°C é válido para as regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Bahia, devendo ser anotado para as demais regiões. O biodiesel poderá ser entregue com temperaturas superiores ao limite supramencionado, caso haja acordo entre as partes envolvidas. Os métodos de análise indicados não podem ser empregados para biodiesel oriundo apenas de mamona.
- (10) Os métodos referenciados demandam validação para as matérias-primas não previstas no método e rota de produção etílica.