



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



**BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE ALGODÃO
UTILIZANDO ARGILAS NATURAIS, PILARIZADAS E IMPREGNADAS
COM ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO**

JANAÍNA CONSTANTINO MARINHO

Campina Grande - PB

Agosto 2012

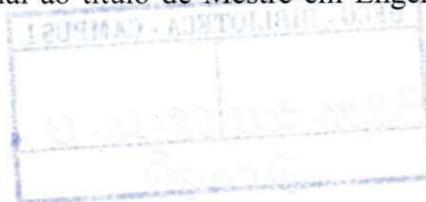
Janaína Constantino Marinho

**BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE ALGODÃO
UTILIZANDO ARGILAS NATURAIS, PILARIZADAS E IMPREGNADAS
COM ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO**

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

Orientadora:

Prof^ª. Dr^ª. Maria Wilma N. C. Carvalho



Campina Grande - PB

Agosto 2012



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



**BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE ALGODÃO
UTILIZANDO ARGILAS NATURAIS, PILARIZADAS E IMPREGNADAS
COM ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO**

JANAÍNA CONSTANTINO MARINHO

Campina Grande - PB

Agosto 2012

Janaína Constantino Marinho

**BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE ALGODÃO
UTILIZANDO ARGILAS NATURAIS, PILARIZADAS E IMPREGNADAS
COM ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO**

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

Orientadora:

Prof.^a. Dr.^a. Maria Wilma N. C. Carvalho

Campina Grande - PB

Agosto 2012



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

M338b Marinho, Janaína Constantino.
Biodiesel obtido a partir do óleo de soja e de algodão utilizando argilas Naturais, pilarizadas e impregnadas com óxido de molibdênio / Janaína Constantino Marinho. - Campina Grande, 2012.
84f.: il., color.

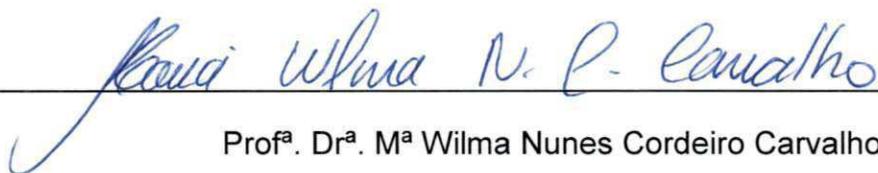
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho.
Referências.

1. Biodiesel. 2. Catalisador. 3. Argila. I. Título.

CDU 662.739 (043)

Dissertação de Mestrado, defendida por Janaína Constantino Marinho e aprovada em 30 de Agosto de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

BANCA EXAMINADORA



Profª. Drª. Mª Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

UAEQ/CCT/UFCG

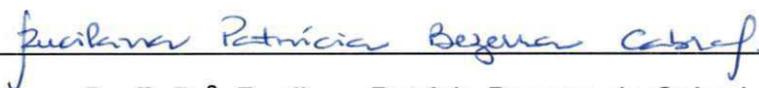
(Orientadora)



Prof. Dr. André Luiz Fiquene de Brito

UAEQ/CCT/UFCG

(Examinador interno)



Profª. Drª. Rucilana Patrícia Bezerra de Cabral

UAEP/CCT/UFCG

(Examinadora externa)



Profª. Drª. Adriana Almeida Cutrim

UAEM/CCT/UFCG

(Examinadora externa)

Campina Grande - PB

Agosto 2012

DEDICATÓRIA

*À minha família, amigos e todos que acreditaram
no meu potencial.
Dedico.*

AGRADECIMENTOS

A Deus pela Tua proteção de todos os dias. Os trabalhos aos quais me dediquei foram proveitosos, agradeço em sentimento das minhas vitórias, pois sei que tudo na vida está em Tuas Mãos.

Aos meus pais Constantino e Fátima, por todo amor a mim dedicado durante toda a vida.

Aos meus irmãos, Jaqueline e Jânio pela ajuda e compreensão durante minha formação.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Maria Wilma N. C. Carvalho pela oportunidade concedida e pela valiosa contribuição na minha formação e desenvolvimento acadêmico.

Aos amigos: Poliana, Mitshuia, Erivaldo, Felipe, Cláudio Emanuel, Jocielys, Lilian e Mariana pelos momentos de ajuda e descontração.

A Kleber, Adriano Sant'Ana e a Prof^a. Dr^a. Adriana Almeida Cutrim pela colaboração em meu aprendizado na minha formação e desenvolvimento acadêmico.

Aos coordenadores dos laboratórios: Professor Gelmires de Araújo Neves e Heber Carlos Ferreira (LCM), Professor Marcus Vinicius Lia Fook (CERTBio), Professora Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa (LabSMAc), Professor Eudesio de Oliveira Vilar (LEEQ) e ao Professor Gilmar Trindade de Araújo (LQB).

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

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

A CAPES, Conselho de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro.

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

“Ensinar é uma exercício de imortalidade. De alguma forma continuamos a viver naqueles cujos olhos aprenderam a ver o mundo pela magia de nossas palavras. O professor, assim, não morre jamais...”.

Rubem Alves

Título: BODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA E DE ALGODÃO UTILIZANDO ARGILAS NATURAIS, PILARIZADAS E IMPREGNADAS COM ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

Autora: Janaína Constantino Marinho

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. M^a Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

RESUMO

O biodiesel vem se destacando como uma alternativa ao diesel de petróleo possuindo características favoráveis ao consumo por ser derivado de fontes limpas e renováveis, não possuindo compostos responsáveis pelo efeito estufa. O biodiesel é constituído de misturas de ésteres obtidos pela reação de transesterificação ou esterificação a partir da matéria-prima com monoálcool na presença de um catalisador obtendo características semelhantes ao diesel de petróleo. Muito tem se pesquisado sobre catalisadores heterogêneos para aplicação em biodiesel, por este possuir a possibilidade de reuso e permitindo a utilização de diversas fontes lipídicas. No entanto, este trabalho teve como objetivo utilizar materiais argilosos quimicamente tratados como catalisadores na obtenção de biodiesel utilizando óleo de soja e de algodão pela reação de transesterificação na rota etílica sob dois sistemas reacionais. O material argiloso foi pilarizado e quimicamente tratado com óxido de molibdênio através da dispersão física e foram caracterizados por Difração de Raios X, Energia Dispersiva de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva e Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier. Através dos resultados obtidos das caracterizações do material argiloso, constatou-se êxito na pilarização, pois, verificou-se aumento no espaçamento basal da argila na forma natural e obteve sucesso na impregnação do metal na estrutura da argila. Foi avaliada a eficiência dos catalisadores para obtenção do biodiesel através da conversão do óleo em éster em dois sistemas reacionais (S₁ - Reator Batelada com Pressão Autógena e S₂ - Reator Batelada de Alta Pressão). Os biodieseis foram submetidos à análise de viscosidade e cromatografia gasosa. Comparando os resultados dos biodieseis houve uma redução de 30 a 50 % na viscosidade utilizando a argila quimicamente modificada com óxido de molibdênio como catalisador e conversão do óleo em éster em torno de 50% de acordo com a análise cromatográfica. O catalisador que apresentou o melhor resultado de conversão do óleo em éster foi à argila pilarizada impregnada, utilizando o sistema S₂ e o óleo de soja como matéria prima, obtendo-se uma conversão de 54,80 % em éster etílico. Este melhor desempenho pode ser atribuído ao fato da argila na forma pilarizada apresentar menor tamanho de partícula e juntamente com óxido de molibdênio, apresentarem sítios ácidos vindo a favorecer a reação de transesterificação.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Catalisador, Argila.

Title: BIODIESEL OBTAINED FROM THE SOYBEAN OIL AND COTTON USING NATURAL CLAYS, PILLARED AND IMPREGNATED WITH MOLYBDENUM OXIDE

Author: Janaína Constantino Marinho

Advisor: Prof^a. Dr^a. M^a Wilma Nunes Cordeiro Carvalho

ABSTRACT

Biodiesel has emerged as an alternative to petroleum diesel having favorable characteristics to consumption for be derived from clean and renewable sources, not possessing responsible compounds for the greenhouse effect. Biodiesel consists on mixtures of esters obtained by esterification or transesterification reaction from feedstock with monoalcohol in the presence of a catalyst obtaining similar characteristics to petroleum diesel. Much has been researched on heterogeneous catalysts for biodiesel application by that possess the possibility of reuse and allowing the use of different fat sources. However, this study aimed to use chemically treated clay materials as catalysts on biodiesel obtaining using soybean oil and cotton by the transesterification reaction in ethyl route under two reaction systems. The clay material was pillared and chemically treated with molybdenum oxide by physical dispersion and were characterized by X-Ray Diffraction, X-ray Dispersive Energy, Electronic Microscopy Scanning, Spectroscopy Dispersive Energy and Spectroscopy in Infrared region by Fourier Transform. Through the characterizations results of the clay material, it was found successful in pillaring because of the clay basal spacing increase in its natural form and succeeded in metal impregnation on clay structure. The efficiency of catalysts was evaluated for biodiesel obtaining by converting oil into ester in two reaction systems (S₁ - Autogenous pressure Batch Reactor and S₂ - High Pressure Batch Reactor). The biodiesels were submitted to viscosity and gas chromatography analysis. Comparing the biodiesels results there was a reduction of 30 to 50% in viscosity using chemically modified clay with molybdenum oxide as a catalyst and conversion of oil into ester in about 50% according to gas chromatographic analysis. The catalyst that presented the best result of conversion of oil into ester was the pillared clay impregnated using the S₂ system and soybean oil as feedstock, obtaining a conversion of 54.80% into ethyl ester. This improved performance can be attributed to the fact that pillared clay has lower particle size and with molybdenum oxide, present acid sites to favoring the transesterification reaction.

KEYWORDS: Biodiesel, Catalyst, Clay.

LISTA DE SIGLAS

Al	Alumínio
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BI	Bentogel – J Impregnada
BN	Bentogel – J Natural
BP	Bentogel – J Pilarizada
BPI	Bentogel – J Pilarizada Impregnada
B2	2% de Biodiesel no Diesel
B5	5% de Biodiesel no Diesel
B100	Biodiesel Puro
Ca	Cálcio
CERTBio	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
Cr	Cromo
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agência de Proteção Ambiental
EPACT	Ato Institucional de Política Energética
EUA	Estados Unidos da América
Fe	Ferro
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
Ga	Gálio

LabCAB	Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LQB	Laboratório de Química e Biomassa
MCM - 41	Peneiras Moleculares Mesoporosas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg	Magnésio
MoO ₃	Óxido de Molibdênio
Na	Sódio
PB	Paraíba
SiO ₄	Silicato tetraédrico
Ti	Titânio
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande
Zr	Zircônio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Reação de esterificação.....	27
Figura 2:	Reação de transesterificação.....	27
Figura 3:	Estrutura da bentonita.....	33
Figura 4:	Bentonitas em meio aquoso.....	34
Figura 5:	Diâmetro de poro de diversos catalisadores.....	35
Figura 6:	Processo de pilarização.....	36
Figura 7:	Estrutura do íon de Keggin.....	36
Figura 8:	Fluxograma ilustrando processo de pilarização da argila.....	49
Figura 9:	Síntese do biodiesel no sistema S_1	52
Figura 10:	Síntese do biodiesel no sistema S_2	53
Figura 11:	Curvas de Difração de Raios X das argilas: (a) BN e (b) BI.....	55
Figura 12:	Curvas de Difração de Raios X das argilas: (a) BP e (b) BPI.....	57
Figura 13:	Morfologia das argilas: (a) BN e (b) BI.....	61
Figura 14:	Morfologia das argilas: (a) BP e (b) BPI.....	63
Figura 15:	Espectroscopia de energia dispersiva das argilas: (a) BN, (b) BI, (c) BP e (d) BPI.....	64
Figura 16:	FTIR das argilas: (a) BN, (b) BI, (c) BP e (d) BPI.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Especificações do biodiesel B100.....	23
Tabela 2: Argilas com seus respectivos espaçamento basais.....	59
Tabela 3: Parâmetro cristalográfico das argilas: (BN), (BI), (BP) e (BPI).....	59
Tabela 4: Composição química referente às argilas: (BN), (BI), (BP) e (BPI).	60
Tabela 5: FTIR das argilas: (BN), (BI), (BP) e (BPI).....	67
Tabela 6: Viscosidade cinemática utilizando os sistema S ₁ e S ₂	68
Tabela 7: Teor de ésteres etílicos dos biodieseis.....	71

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.0	INTRODUÇÃO.....	17
1.1	OBJETIVOS.....	18
1.1.1	Objetivo geral.....	18
1.1.2	Objetivos específicos.....	18
1.2	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	19

Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.0	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
2.1	HISTÓRICOS DO BIODIESEL.....	20
2.1.1	Biodiesel.....	21
2.2	BODIESEL NO BRASIL.....	22
2.3	ÓLEOS VEGETAIS.....	24
2.3.1	Soja.....	25
2.3.2	Algodão.....	25
2.4	SÍNTESE DO BIODIESEL.....	26
2.4.1	Esterificação.....	26
2.4.2	Transesterificação.....	27
2.5	CATALISADORES.....	30
2.5.1	Tipos de catalisadores.....	30
2.5.2	Argilas.....	32
2.5.2.1	Argila Bentonítica.....	33
2.5.2.2	Argila como catalisador.....	35
2.5.2.3	Argila Pilarizada.....	35

2.5.2.3.1	Agentes Pilarizantes.....	39
2.5.3	Impregnação.....	40
2.6	CARACTERIZAÇÕES.....	42
2.6.1	Caracterizações dos materiais argilosos.....	42
2.6.1.1	Difratometria de Raios X.....	43
2.6.1.2	Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	44
2.6.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	44
2.6.1.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	44
2.6.1.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	44
2.6.2	Caracterização dos Óleos e dos Biodieseis.....	45
2.6.2.1	Viscosidade Cinemática.....	45
2.6.2.2	Cromatografia Gasosa.....	46
Capítulo 3 - MATERIAIS E MÉTODOS		
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1	MATERIAIS.....	47
3.1.1	Materiais argilosos.....	47
3.1.2	Reagentes utilizados.....	47
3.1.2.1	Pilarização da Argila.....	47
3.1.2.2	Impregnação do Metal na Argila.....	48
3.1.2.3	Síntese do Biodiesel.....	48
3.2	METODOLOGIA.....	48
3.2.1	ETAPA 1 - Pilarização da Argila Natural.....	48
3.2.2	ETAPA 2 - Impregnação do Metal na Argila Natural e Pilarizada.....	50
3.2.3	ETAPA 3 - Caracterização dos Catalisadores.....	50

3.2.3.1	Difração de Raios X (DRX)	50
3.2.3.2	Energia Dispersiva de Raios X (EDX).	50
3.2.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3.2.3.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	51
3.2.3.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	51
3.2.4	ETAPA 4 - Síntese do Biodiesel.....	51
3.2.5	Caracterização dos Óleos e dos Biodieseis.....	54
3.2.5.1	Viscosidade Cinemática.....	54
3.2.5.2	Cromatografia Gasosa.....	54
Capítulo 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO		
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÕES DAS ARGILAS.....	55
4.1.1	Difração de Raios X.....	55
4.1.2	Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	60
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	61
4.1.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	64
4.1.5	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	66
4.2	ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E DOS BIODIESEIS.....	68
4.2.1	Viscosidade Cinemática.....	68
4.2.2	Cromatografia Gasosa.....	71
5.0	CONCLUSÕES.....	73
6.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO

1.0 INTRODUÇÃO

O biodiesel vem se destacando no cenário nacional e internacional por suas diversas características favoráveis. Ele é um combustível biodegradável e é obtido de fontes renováveis tais como: gorduras animais ou de óleos vegetais. Existem dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas na obtenção de óleos vegetais que são adequados para produzir biodiesel, dentre eles podemos citar: mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, algodão, pinhão manso e soja, dentre outras. O biodiesel pode ser sintetizado utilizando principalmente os processos de transesterificação ou esterificação (KNOTHE, 2006).

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamentos para a geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (BIOLOGO, 2012).

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclodiesel automotivos (caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc.) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc.). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. No Brasil, o uso e a produção de biodiesel foram regulamentados em 2005 por intermédio do Decreto Nº 5.488, em 20 de maio de 2005, que regulamenta a lei 11.097 (janeiro de 2005) estabelecendo as análises de conformidade de combustível brasileiro designado B2, mistura referente a 2 % de biodiesel ao diesel de petróleo (GALLINA *et al.*, 2011). Atualmente, é utilizada a mistura B5, correspondente a mistura de 5% de biodiesel ao diesel de petróleo e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 (BIODIESELBR, 2012).

A transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biodiesel. Consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador homogêneo ou heterogêneo, da qual também se extrai a glicerina

que é um produto com aplicações diversas na indústria química (SILVA *et al.*, 2007).

Os catalisadores heterogêneos vêm sendo alvo de diversos estudos de pesquisadores por possuir facilidade de separação do catalisador no meio reacional, possibilitar reaproveitamento do catalisador e diminuição dos problemas de corrosão, para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos (CORMA *et al.*, 1998).

Dentre os materiais que podem atuar como catalisador heterogêneo pode-se citar as argilas quimicamente tratadas. Esses materiais necessitam de uma fase ativa na estrutura devida os suportes catalíticos geralmente ser inativo cataliticamente e necessitar de um tratamento químico para que possam ser aplicados como catalisadores (SILVA, 2011).

Neste trabalho foram utilizados catalisadores nanométricos do tipo óxido de molibdênio (MoO_3) suportados nas argilas “in natura” sódicas e pilarizadas fornecidas pela empresa BENTONISA visando produzir biodiesel a partir da reação de transesterificação, utilizando óleo de soja e algodão.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

A presente pesquisa tem como objetivo sintetizar biodiesel utilizando argila bentonítica “in natura” sódica e pilarizada impregnada com MoO_3 a partir da reação de transesterificação, utilizando óleo de soja e algodão como matéria prima em dois sistemas reacionais.

1.1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos têm-se:

- Analisar através das caracterizações aspectos das amostras das argilas como: composição química, forma e tamanho, fases estruturais, entre outras, fornecidas para o desenvolvimento deste trabalho;
- Tratar quimicamente através do processo de pilarização e impregnação com óxido de molibdênio a argila bentonítica;

- Comparar os resultados obtidos através das caracterizações de Difração de Raios X, Energia Dispersiva de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier das argilas na forma natural e quimicamente tratadas (pilarizada e impregnada);
- Avaliar através de dois sistemas reacionais, a viabilidade na síntese de biodiesel para obtenção de melhores resultados.
- Avaliar os catalisadores na síntese de biodiesel através da conversão do óleo vegetal em éster utilizando análise cromatográfica.

1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está organizado em 4 capítulos.

No capítulo 1 é apresentada a introdução, justificando a finalidade do presente trabalho assim como os objetivos geral e específicos a serem realizados.

No capítulo 2 é descrita a fundamentação teórica sobre conceitos, história e trabalhos realizados para a pesquisa em questão (argilas e biodiesel).

No capítulo 3 estão descritos materiais e métodos realizados para cumprimentos dos objetivos.

No capítulo 4 são apresentados resultados e discussões das argilas quimicamente modificadas e dos biodieseis sintetizados utilizando essas argilas como catalisador através de 2 sistemas reacionais.

Logo em seguida encontram-se as conclusões da pesquisa destacando os resultados relevantes a partir dos objetivos propostos e resultados alcançados seguido de sugestões futuros e das referências bibliográficas.

Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRICO DO BIODIESEL

A necessidade de novas alternativas que pudessem substituir o diesel de petróleo por este possuir contaminantes que prejudicam o meio ambiente estimula vários pesquisadores a buscarem novas matérias-primas que sirvam de fonte para produção de biocombustível. Diversos fatores influenciam para a substituição do diesel pelo biodiesel, dentre elas estão às questões ambientais, econômicas e sociais. Biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir de fontes renováveis. Através dessas fontes é possível produzir biocombustível, como álcool, etanol e biodiesel, podendo ser definido como um produto útil para geração de energia. No entanto, estudos sobre biocombustíveis foram incentivados a partir da crise do petróleo, enfatizando novas transformações de óleos e gorduras em derivados com propriedades semelhantes aos combustíveis fósseis (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Com a escassez de petróleo durante a segunda guerra mundial, surgiu na Bélgica, a idéia de transesterificar óleos vegetais com etanol para produzir um biocombustível conhecido hoje como biodiesel. Em 1900, Rudolf Diesel demonstrou seu motor em funcionamento à base de óleo de amendoim (DIB, 2010). O biodiesel foi temporariamente abandonado após normalização do mercado mundial do petróleo depois da segunda guerra mundial ressurgindo por volta de 1970 nos Estados Unidos (EUA) devido à crise no mercado internacional (FURIGO JR *et al.*, 2009).

Um dos fatores que proporcionaram a utilização de combustível como fonte limpa foi o advento do ato institucional do “Ar Limpo” pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) em 1970, permitindo que este órgão regularizasse os padrões das emissões de poluentes. Com esta crise, pesquisadores buscaram novas alternativas. No entanto, em 1982 houve a primeira Conferência Internacional sobre Plantas e Óleos Vegetais (International Conference on Plant and Vegetable Oils) organizada em Fargo, Dakota do Norte EUA. Tal conferência teve como assunto primordial, o custo do

combustível, de seus aditivos, os efeitos do óleo vegetal e métodos de extração (FURIGO JR *et al.*, 2009).

Em 1990, o Ato Institucional do “Ar Limpo” foi aperfeiçoado e passou a incluir maiores limitações às emissões de veículos. A emenda introduziu medidas para casos como o aumento no índice de oxigênio na gasolina (o que diminuiria as emissões de monóxido de carbono) e a diminuição do índice de enxofre em combustíveis diesel (FURIGO JR *et al.*, 2009).

Em 1992, a EPA aprovou o Ato Institucional de Política Energética (EPACT) que tinha como objetivo o aumento na quantidade de combustíveis alternativos usados pelas frotas de transporte do governo americano a fim de reduzir a dependência do petróleo estrangeiro. A emenda EPACT de 1998 incluiu o uso do combustível biodiesel em veículos a diesel existentes e de propriedade do governo como uma alternativa aceitável à compra de veículos de combustível alternativo (FURIGO JR *et al.*, 2009).

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

2.1.1 Biodiesel

O conceito de biodiesel conforme legislação vigente na resolução ANP Nº 7, de 19/03/2008, é um combustível composto de álquil ésteres de ácidos graxos de cadeias longas, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico.

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

A definição adotada pelo Programa Brasileiro de Biocombustível conceitua biodiesel como sendo: “Combustível obtido a partir de misturas, em diferentes proporções, de diesel e éster de óleos vegetais”.

Quimicamente, trata-se de um éster alquílico de ácidos graxos, obtidos pela reação de transesterificação ou esterificação por fontes lipídicas (óleos e gorduras vegetais ou animais) com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) (MEIRELLES, 2003).

2.2 BIODIESEL NO BRASIL

O biodiesel vem destacando-se sendo um tema bastante explorado por pólo de pesquisa em universidades brasileiras. Foi iniciada na Universidade Federal do Ceará, em 1979, a experimentação com a reação de transesterificação (PARENTE, 2003).

A utilização de óleos vegetais como combustível evitaria a importação de diesel de petróleo, fortalecendo a independência energética do país. Este novo combustível pode ser misturado ao diesel de petróleo em qualquer proporção, ou pode ser utilizado em forma pura (PARENTE, 2003).

Desde 1º de janeiro de 2010, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil contém 5% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 6/2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), que aumentou de 4% para 5% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A contínua elevação do percentual de adição de biodiesel ao diesel demonstra o sucesso do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel e da experiência acumulada pelo Brasil na produção e no uso em larga escala de biocombustíveis (ANP, 2012).

A produção desses biocombustível no Brasil aumentou devido às políticas de incentivo ao Biodiesel, aos investimentos, e principalmente na necessidade de obtenção de uma energia que seja limpa e renovável, na matriz energética brasileira (SOUZA, 2007).

O Biodiesel surge no Brasil como uma alternativa de diminuição da dependência dos derivados de petróleo e um novo mercado para as oleaginosas. O biodiesel deve atender às especificações técnicas como sendo um produto único, sem necessidade da definição da origem do óleo vegetal ou qual o tipo de álcool a ser usado na produção, mas sim um conjunto de propriedades físico-químicas (Tabela 1), para o produto final que garanta a sua adequação ao uso em motores do ciclo diesel (LIMA, 2008).

Tabela 1: Especificações do biodiesel B100.

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

Fonte: ANP (2012).

2.3 ÓLEOS VEGETAIS

A utilização de óleos vegetais "*in natura*" como combustível alternativo foi alvo de diversos estudos (NAG *et al.*, 1995; PIYAPORN *et al.*, 1996). No entanto, esse óleo sem tratamento apresentou desvantagem na sua utilização no uso direto, como a ocorrência de excessivos depósitos de carbono no motor; a obstrução nos filtros de óleo e bicos injetores; a diluição parcial do combustível no lubrificante; o comprometimento da durabilidade do motor e um aumento considerável em seus custos de manutenção. Alguns autores (GOERING e FRY, 1984; KOBMEHL e HEINRICH, 1998; GHASSAN *et al.*, 2003) demonstraram que a alta viscosidade e a baixa volatilidade dos óleos vegetais "*in natura*" podem provocar sérios problemas ao bom funcionamento do motor quando utilizados sem tratamento.

Dentre os problemas que geralmente aparecem após longos períodos de utilização do óleo, destacam-se a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (PETERSON *et al.*, 1983; PRYDE, 1983; MA e HANNA, 1999).

Diversos métodos foram conceituados para diminuição da viscosidade como, por exemplo, o processo de craqueamento, transesterificação, esterificação, entre outros. Sendo estes dois últimos mais utilizados na obtenção de biodiesel (DEMIRBAS, 2005).

O biodiesel pode ser formado a partir de óleos vegetais e gorduras animais, onde consistem em moléculas de triacilglicerídeos, constituídas de três moléculas de ácidos graxos de cadeias longas ligadas a uma molécula de glicerol. Ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia curta (2 a 4 átomos de carbono), média (6 a 10 átomos de carbono) ou longa (acima de 12 átomos de carbono), podendo conter insaturações na cadeia e também podem apresentar ramificações. Os ácidos graxos mais comuns são os que apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono na cadeia (MILINSK, 2007).

As principais oleaginosas que podem ser utilizadas como fontes para síntese de biodiesel são: soja, girassol, amendoim, algodão, dendê, coco, babaçu, mamona, entre outros (MEIRELLES, 2003).

A semente possui 60 % de caroço e 40 % de fibra, suas amêndoas contêm um alto valor proteico de 30 % a 40 % e tem 35 % a 40 % de lipídio (EMBRAPA ALGODÃO, 2003).

O algodoeiro é muito sensível à temperatura, por isso, é recomendado para as regiões Nordeste e Centro-Oeste do Brasil, onde as temperaturas permanecem entre 18 °C e 30 °C, nunca ultrapassando o limite inferior de 14 °C. A média mensal de temperatura do algodoeiro deve estar acima de 20°C e abaixo de 30 °C (SOUZA, 2007).

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

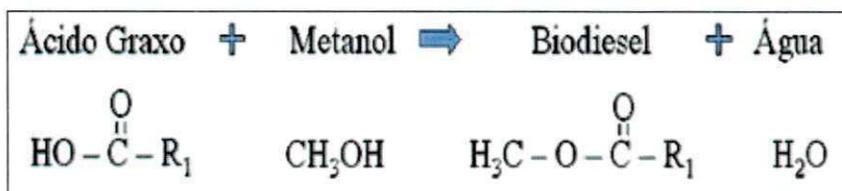
2.4 SÍNTESE DO BIODIESEL

O biodiesel é sintetizado principalmente utilizando a reação de esterificação ou transesterificação a partir da matéria-prima (óleo vegetal ou gordura animal) com monoálcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (básico ou ácido).

2.4.1 Esterificação

Esterificação consiste na formação de ésteres a partir da reação entre um ácido graxo com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador ácido formando água como subproduto (Figura 1) (LEÃO, 2009). Os catalisadores na reação de esterificação pela rota homogênea normalmente são de caráter ácido mineral como: H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 . A utilização deste tipo de catalisador apresenta problemas devido ao alto poder de corrosão. A diferença entre as reações de esterificação e transesterificação, reside na qualidade da fonte lipídica a ser utilizada.

Figura 1: Reação de esterificação.

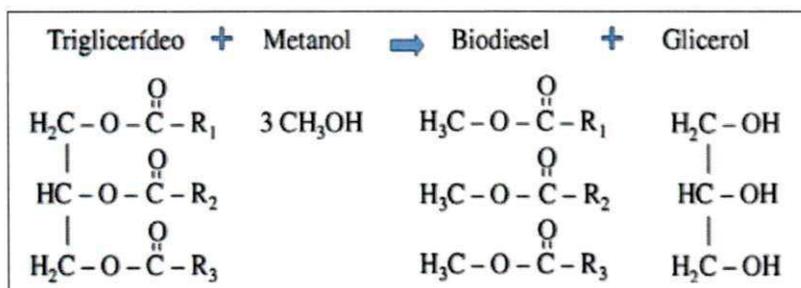


Fonte: GOMES (2009).

2.4.2 Transesterificação

Transesterificação é a reação química que ocorre entre um triglicerídeo e um álcool produzindo o éster (biodiesel) e a glicerina (substância muito empregada em indústrias farmacêuticas e de cosméticos). Essa reação descrita na Figura 2 ocorre a partir de óleos vegetais ou gordura animal (triglicerídeos) produzindo propriedades semelhantes ao diesel de petróleo.

Figura 2: Reação de transesterificação.



Fonte: GOMES (2009).

A reação de transesterificação consiste na quebra das moléculas do triacilglicerídeo, primeiramente com a formação em diglicerídeo e depois em monoglicerídeo promovendo a formação de 3 mol de éster (ZHANG, 2003). Esta reação pode ser influenciada através de fatores como: a pureza dos reagentes, tipo do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo: álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação.

Muito se tem empregado a reação de transesterificação, dentre das inúmeras pesquisas podemos citar:

Lima *et al.* (2012) analisaram a influencia de variáveis na síntese de biodiesel utilizando óleo girassol refinado o qual foram avaliados parâmetros do processo de transesterificação como tempo (30 e 60 minutos), velocidade de rotação na síntese (100 e 200 rpm), razão molar do etanol (6:1 e 12:1), tipo de

catalisador (KOH e NaOH), proporções do catalisador (0,2% e 0,8%) e temperatura (35 e 55°C). Para determinação das condições experimentais que possibilitem melhores rendimentos foi realizados um planejamento experimental fatorial fracionário, em duplicata. Os resultados indicaram que os melhores parâmetros de síntese foram: 0,2 % de KOH (catalisador), 30 minutos, 200rpm e razão molar 6:1 a 35 °C.

Moura *et al.* (2012a) sintetizaram biodiesel utilizando catalisador do tipo ZnO, CuO e CeO₂ suportados em argilas na reação de transesterificação. Os catalisadores foram sintetizados pelo método solvotermal/hidrotermal assistido por microondas suportando-os sobre uma argila natural e uma acida. Na síntese de biodiesel foi utilizado um reator PARR a 200° C. Foi analisada a redução de viscosidade como indicio de conversão do óleo vegetal em éster. O biodiesel que obteve menor viscosidade foi utilizando a argila na forma natural impregnada com zinco com duração de 4 horas de síntese.

Moura *et al.* (2012b) sintetizaram biodiesel utilizando argila montmorilonita natural e modificada (acidificada e pilarizada) como catalisadores (5 % m/m), álcool etílico (1:12) e óleo de soja como matéria-prima na reação de transesterificação. O biodiesel foi sintetizado em um reator PARR a 200 °C com pressão variando de 300-330 psi, agitação magnética a 600 rpm e tempo reacional de 1h, 2h e 4 horas. O biodiesel utilizando a argila acidificada como catalisador e tempo reacional de 4 horas obteve a maior redução de viscosidade (62,60 %) obtendo a viscosidade como indicio de conversão do óleo vegetal em éster etílico.

Magro *et al.* (2012) sintetizaram biodiesel utilizando óleo de abacate (2 mL) com álcool metílico e etílico (1 mL) na reação de transesterificação e KOH (0,05 g) como catalisador. Foi sintetizado a temperatura de 50°C e agitação de 180 rpm. Os resultados foram analisados por conversões cromatográficas qualitativas e verificou-se que o melhor resultado foi obtido utilizando o metanol.

Colombo *et al.* (2012) avaliaram a reutilização do catalisador óxido de cálcio na reação de transesterificação via catalise heterogênea, utilizando óleo de fritura como matéria prima e álcool metílico. A síntese de biodiesel foi realizada com tempo de reação de 60 minutos, temperatura de 63 °C, razão molar 3:1 e 5% de oxido de cálcio. O catalisador foi utilizado duas reações

consecutivas para avaliar a sua desativação. Através da análise cromatográfica obteve a conversão na primeira síntese de 75% e na reutilização 54,9 % em éster.

Cavalcante *et al.* (2012) avaliaram o desempenho e o rendimento da síntese do biodiesel por catálise química (ácida e básica) e enzimática através da reação de transesterificação utilizando óleo vegetal de soja e mamona com etanol. Para a reação de catalise enzimática utilizou-se óleo de soja/mamona como matéria prima, razão molar 1:10 de álcool etílico a 95% e 1% de catalisador (Novozym 435). Na síntese da catalise química utilizou-se as mesmas quantidades de óleo, álcool e catalisador. Na catalise química foi utilizada o catalisador acido sulfúrico e hidróxido de sódio. Os biodieseis foram sintetizados a uma temperatura de 60 °C, agitação de 200 rpm durante 24 horas. Foram obtidos melhores rendimentos em éster utilizando a catálise básica, conversão de 73,6 % utilizando óleo de soja e 68,4 % com óleo de mamona.

Melo *et al.* (2012) sintetizaram biodiesel utilizando catalisador de nióbio através da reação de transesterificação metilica do sebo bovino utilizando catalisadores de nióbio modificados com oxido de metais alcalinos terrosos tendo como agente dopante o níquel. Os biodieseis foram sintetizados utilizando 30 g de sebo bovino, 10 % m/m de catalisador, razão 1:50, tempo de 4, 8 e 16 horas, sob agitação de 600 rpm a 250 °C em um reator PARR 4843. Foram obtidos resultados em torno de 80 % em éster metílico utilizando o catalisador nióbio modificados com cálcio e bário em 16 horas de reação.

Silva (2008) demonstrou resultados promissores na obtenção de biodiesel através da reação de transesterificação, utilizando óleo soja refinado como matéria prima, álcool metílico e etílico e argilas como catalisadores. Foram testados vários tipos de argilas como catalisadores, essas amostras eram argilas na forma natural, sódica e acidificada. Entre essas amostras a que obteve melhor desempenho foi à argila acidificada obtendo uma conversão de 17,42 % em éster etílico. Para obtenção desta conversão foi utilizada óleo de soja como matéria prima, 5 % de argila acidificada como catalisador e álcool etílico.

Geralmente na catalise básica é utilizado os reagentes: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de sódio (NaOCH₃). A reação

utilizando esses reagentes ocorre de maneira rápida e podem ser realizados a temperatura ambiente, em um curto intervalo de tempo. No entanto, estes reagentes não convertem ácidos graxos livres em ésteres promovidos pela reação de saponificação (formação de sabão) (MILINSK, 2007).

Para suprir com as desvantagens utilizadas pelo processo homogêneo, estudos focam na síntese e aplicação de catalisadores por meio da reação heterogênea.

2.5 CATALISADORES

Catalisadores são considerados como toda substância que pode alterar a taxa de velocidade e ou seletividade de uma determinada reação sem ser consumido apreciavelmente quando adicionado em pequenas quantidades. Os catalisadores possuem a característica de converter os reagentes em produtos promovidos pela atividade catalítica. O produto formado é influenciado pela seletividade do catalisador, que consiste em orientar a reação para um ou mais produtos desejados (SOBRINHO *et al.*, 2006).

2.5.1 Tipos de catalisadores

Os processos catalíticos apresentam grande relevância industrial, econômica e ambiental, sendo que mais de 70 % dos processos já existentes e mais de 90 % dos novos processos implementados utilizam algum catalisador (SOBRINHO *et al.*, 2006).

De acordo com o número de fases do sistema reacional, as reações catalíticas podem ser classificadas em:

- (i) *homogênea* – o sistema reacional apresenta apenas uma fase;
- (ii) *heterogênea* – o sistema reacional apresenta mais de uma fase.

Os sistemas homogêneos são muitos ativos e seletivos, porém apresentam uma dificuldade na separação dos produtos e na recuperação dos catalisadores, problemas de ataque químico aos materiais utilizados nas tubulações e nos reatores, problemas de estocagem, problemas ambientais, entre outros. Já os catalisadores heterogêneos, embora apresentem menores valores de atividade catalítica e seletividade e cinética mais complexa,

possuem vantagens industrialmente atraentes, como: fácil separação entre o catalisador e demais fases do sistema reacional, facilidades de regeneração, economicidade, maior controle de contaminação ambiental e menor risco de ataque químico ao sistema (SOBRINHO *et al.*, 2006).

Muitos estudos são destinados a novos métodos de preparação de catalisadores heterogêneo para obtenção de biodiesel (YAN *et al.*, 2010).

Segundo Sobrinho *et al.* (2006) os tipos de métodos de preparação dos catalisadores podem ser:

- *Catalisadores Mássicos* - são catalisadores normalmente formados por uma única fase ativa (óxidos de metais de transição; óxidos mistos; sulfuretos).
- *Catalisadores Suportados* - catalisadores em que a fase ativa está dispersa num suporte (zeólitas, argilas, materiais mesoporosos, óxidos, etc.).

Os catalisadores suportados seguem os seguintes passos:

1. Preparação do suporte; introdução da fase ativa sobre o suporte por meio de técnicas de impregnação, mistura mecânica, etc;
2. Filtragem e/ou secagem; calcinação (decomposição de compostos de partida); e redução das espécies metálicas (*in situ*).

A obtenção de catalisadores (óxidos metálicos suportados) ideais para obtenção de biodiesel tem sido estudo de diversos pesquisadores (SILVA, 2011; SILVA, 2007; PEREIRA, 2010; SALES, 2009). No entanto, faz-se necessário avaliar experimentalmente a atividade e a viabilidade de alguns suportes (zeólitas, argilas, materiais mesoporosos, óxidos, etc.) e de óxidos metálicos, na obtenção de biodiesel (SILVA, 2011).

Dentre estes materiais, as argilas podem atuar como suporte catalítico, pois, tem a propriedade de manter sua estrutura quando submetida a altas temperaturas (500 a 800 °C) (GUERRA *et al.*, 2007). Além de poder ser utilizada como material alternativo para a substituição de zeólitas, por apresentar propriedades texturais e físico-químicas bastante similares às deste material.

Um grande trunfo para a ciência dos materiais está no fato da obtenção de superfícies com grande capacidade reativa, a partir de materiais naturais como é o caso de argilominerais, usualmente aplicados em processos de modificação químico estrutural e/ou superficial, como a montmorilonita em processo de pilarização (GUERRA *et al.*, 2006).

2.5.2 Argilas

Segundo Ferreira (2001) a argila é um sedimento dependendo do seu argilomineral existente nele, pode obter uma característica plástica. Um mineral argiloso geralmente é composto por oxigênio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio (MEIRA, 2001). Modernamente todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como “argilominerais” (SOUZA SANTOS, 1975).

Segundo Grim (1978) a argila pode ser descrita por diversos fatores como: composição química, granulometria, composição mineralógica, natureza e teor de componentes orgânicos, etc.

Souza Santos (1975) apresenta em seu livro “Tecnologia de Argilas” um glossário dos tipos de argilas, entre as quais se destacam:

Argila natural: É uma argila que foi extraída e limpa, e que pode ser utilizada em seu estado natural, sem a necessidade de adicionar outras substâncias.

Argila refratária: Argila que adquire este nome em função de sua qualidade de resistência ao calor.

Caulim ou argila da china: Argila primária, utilizada na fabricação de massas para porcelanas.

Argilas de bola (Ball-Clay): São argilas secundárias muito plásticas, de cor azulada ou negra, apresenta alto grau de contração tanto na secagem quanto na queima.

Argilas vermelhas: Popularmente conhecida como “barro”. De grande plasticidade e em sua composição entram uma ou mais variedades de argilas. Produzidas sem tanta preocupação com seu estado de pureza, quando queimadas no máximo até 1100°C adquirem colorações que vão do creme aos

tons avermelhados, o que mostra o maior ou menor grau da porcentagem de óxido de ferro.

Argila Bentonítica: Argila vulcânica, muito plástica, contém mais sílica do que alumínio, e origina das cinzas vulcânicas.

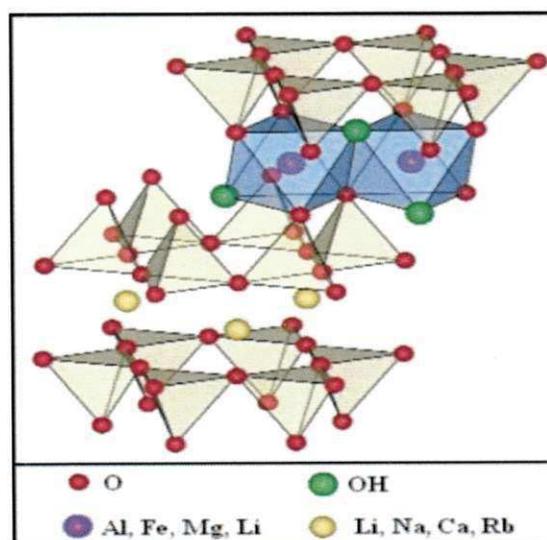
As argilas bentonítica apresentam principais propriedades de um alto poder de inchamento, altas área superficial, grande capacidade de troca catiônica, entre outros. Por possuir características favoráveis a utilização dessa argila como catalisador, neste trabalho foi utilizado a argila bentonítica como suporte catalítico na síntese de biodiesel.

2.5.2.1 Argila Bentonítica

As argilas bentoníticas receberam essa denominação devido a sua localização do primeiro depósito ser localizado em Fort Benton, Estado de Wyoming, Estados Unidos (DARLEY, 1988). É composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo esmectita (GRIM, 1968).

As argilas esmectitas podem ser de acordo com os cátions de compensação, monocatiônica ou policatiônica. As argilas são monocatiônicas quando um tipo de cátion constitui a maior parte dos cátions trocáveis e heterocatiônicas quando há diferentes proporções significativas dos vários cátions (ALBANEZ, 2008).

Figura 3: Estrutura da bentonita.



Fonte: AMARAL *et al.* (2009).

A montmorilonita é constituída por camadas compostas de duas folhas de silicato tetraédricos (SiO_4) ordenados de forma hexagonal, com uma folha central octaédrica de alumina (Figura 3). No espaço entre as camadas encontram-se moléculas de água adsorvidas e os cátions trocáveis, que podem ser Ca^{2+} , Mg^{2+} e/ou Na^+ .

As argilas sódicas (Na^+) que possuem esse cátion predominante apresentam a propriedade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial, isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras, conforme pode ser visualizada numa demonstração das argilas bentoníticas sódica e cálcica em meio aquoso (Figura 4). No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (LUMMUS, 1986). Esta diferença pode ser observada quando as argilas sódica, cálcica e policatiônica estão em meio aquoso.

Figura 4: Bentonitas em meio aquoso.



Fonte: AMORIM (2003).

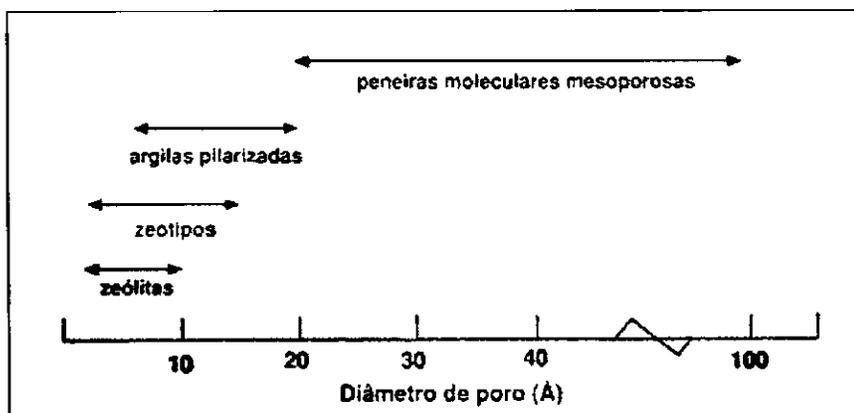
As bentonitas podem ser utilizadas em diversas aplicações industriais, como em confecção de materiais de alto valor agregado, como cosméticos e fármacos, em tintas, vernizes, fertilizantes de solos, descoramento de óleos e graxas, como aglomerantes para areias de fundição, como agente catalítico de craqueamento, entre outros. Contudo, as bentoníticas sódicas destacam-se pela sua importância na indústria de exploração de petróleo e de poços tubulares, entre outros.

Segundo o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral) 2011 a Paraíba apresenta-se como o principal Estado produtor de bentonita do país. A quantidade de bentonita bruta e beneficiada (bentonita sódica) produzida na Paraíba representa 79,34%, a Bahia 15,12%, São Paulo 4,69% da produção nacional (DNPM, 2011).

2.5.2.2 Argila como catalisador

Com a crise mundial de petróleo iniciada em 1973, intensificou-se o interesse por materiais potencialmente aplicáveis no craqueamento de petróleo que apresentassem poros maiores do que os das zeólitas. No entanto, devido a esta crise renovou-se o interesse em argilas e especialmente em argilas pilarizadas como catalisadores devido às zeólitas possuírem poros de pequena dimensão (Figura 5), vida curta e não permitindo o seu uso para quebra de petróleo pesado (MELLO, 2011). Em 1955, Barrer e MacLeod (LUNA e SCHUCHARDT, 1999) sintetizaram a primeira argila pilarizada, criando uma nova classe de materiais porosos que poderiam vir a ser usados como catalisadores heterogêneos.

Figura 5: Diâmetro de poro de diversos catalisadores.



Fonte: LUNA E SCHUCHARDT (1999).

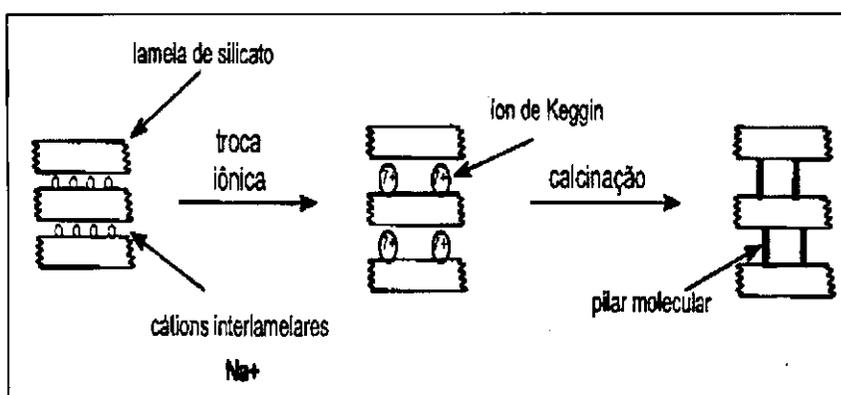
No início da década de 90, diversos estudos focaram em peneiras moleculares. No entanto, o interesse pela síntese de argilas pilarizadas e seu uso em catálise continua existindo.

2.5.2.3 Argila Pilarizada

As argilas despertam grande interesse para a indústria, pois apresentam na sua estrutura características favoráveis na sua aplicação. No entanto as modificações químicas dessas estruturas são também possíveis, destacando o processo de pilarização, possibilitando a troca catiônica e sendo excelentes suportes catalíticos em diversas reações (GUERRA *et al.*, 2009).

A pilarização é um processo que consiste na troca iônica entre íons (Na^+ e Ca^{2+}) presentes nos espaços interlamelares de um argilomineral pelo polioxocátions. Através da calcinação, em temperaturas variadas (geralmente acima de $250\text{ }^\circ\text{C}$), assim é produzida a desidroxilação do íon intercalante resultando óxidos com estrutura rígida que recebem o nome de pilar (Figura 6). Esses pilares funcionam como sustentadores da estrutura da argila quando esta é submetida a altas temperaturas. É possível produzir argilas pilarizadas pela intercalação tanto de cátions organometálicos complexos como de polihidroxocátions de Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga. A primeira argila pilarizada foi obtida em laboratório, cujo método empregado derivou uma nova classe de materiais porosos que mais tarde passaram a ter uso como catalisadores heterogêneos e em processos físico e/ou quimissorção (GUERRA *et al.*, 2006).

Figura 6: Processo de pilarização.



Fonte: LUNA E SCHUCHARDT (1999).

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura trata da introdução de polioxocátions, principalmente de alumínio, zircônio, ferro, cromo e titânio, como agentes pilarizantes (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

Muitos pesquisadores estudam e aplicam processos de argilas pilarizadas, dentre essas pesquisas podemos citar:

Pergher e Sprung (2005) pilarizaram uma argila montmorilonita paranaense com polihidroxicações de alumínio. O agente pilarizante utilizado foi uma solução de oligômeros de alumínio preparada pela adição lenta de NaOH (0,2 mol/L) a uma solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 mol/L) sob agitação contínua, até alcançar uma relação molar de $\text{OH}/\text{Al} = 2,0$ e envelhecida durante 1 h, 6 ou 15 dias à temperatura ambiente. A argila foi tratada com a solução pilarizante preparada em quantidade equivalente à relação Al/Mont de 15 meq Al/g de argila, durante 2 h a 25 °C e em agitação. Nesta etapa a argila foi utilizada nas seguintes formas: seca, suspensão de 1g/15 mL de H_2O e suspensão de 1g/100 mL de H_2O . O material resultante, depois de filtrado, lavado e seco à temperatura ambiente, foi calcinado da seguinte forma: 0,5 h a 150 °C e 2,5 h a 450 °C. A argila pilarizada proporcionou materiais com maiores conteúdos de Al e um aumento do espaçamento basal de 9,8 Å na forma natural a 18 Å na forma pilarizada, indicando a formação de um material com maior acidez e com as suas lâminas separadas por pilares. Esta separação das lâminas proporciona um aumento da superfície específica de 41 à $\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Guerra (2006) pilarizou uma argila natural brasileira (bentonita), a qual foi modificada por intercalação com zircônio e pilarização para avaliação na reação de benzeno com olefinas. Antes da pilarização a argila foi pré - tratada passando pelo processo de fracionamento (obtenção de frações menores que 2 μm) e purificação (remoção de ferro, carbonatos e matéria orgânica). A argila brasileira purificada e a amostra natural da argila foram intercaladas segundo o mesmo procedimento básico: 500 ml de suspensão de 1% de argila com 100, 250 e 500 ml de solução 0,1 M de acetato de zircônio para obter-se a relação Zr/argila de 1, 5 e 10 mmols/g de argila, respectivamente. Os materiais foram postos em contato à temperatura ambiente sob agitação magnética por tempos de intercalação que variaram (2 h, 24 h, 48 h, 4 e 6 dias) para as amostras de $\text{Zr}/\text{argila} = 10$, para as demais amostras, o tempo de intercalação foi de 2h. Após este tempo, as amostras foram lavadas, secas a 333 K em estufa por 18 h. A pilarização com zircônio aumentou a acidez em relação às argilas naturais.

A presença de zircônio aumentou a seletividade a produtos monoalquilados lineares do benzeno.

Guerra *et al.* (2007) após adotar o processo de pilarização de argilas esmectitas com pilares de Al, Ti e Zr, avaliaram este material como catalisador na decomposição do óleo de andiroba para a formação de hidrocarbonetos aromáticos. As soluções pilarizantes foram preparadas a partir de 0,20 mol/dm³ de AlCl₃ .6H₂O e de NaOH , que foram compostas nas razões molares de [OH]/[Al] = 1,5 e 2,0. Estas soluções foram preparadas em temperatura ambiente sob agitação magnética por um período de 3 horas e envelhecidas por um período de 4 dias sem alteração de temperatura. A intercalação da esmectita com polioxicación de Ti foi efetuada sob as condições: razão molar [H⁺]/[Ti⁴⁺] = 0,12, 0,24 e 0,48 ; Ti/argila = 25 mmolTi/g de argila. A mistura foi submetida à agitação mecânica em temperatura ambiente por 12 horas. O sólido resultante foi lavado com água deionizada até teste negativo para Cl⁻ e depois seco ao ar. A pilarização foi realizada a partir da calcinação do material intercalado em temperaturas de 573, 623, 873 e 1173 K. A solução pilarizante foi obtida a partir da reação do acetato de zircônio (15 - 16% de Zr) diluído em ácido acético (2,0 mol/dm³) sob agitação mecânica constante por um período de 2 horas. A solução de acetato de zircônio foi adicionada de maneira paulatina a temperatura ambiente. O tempo de envelhecimento adotado foi de 24 horas e as razões molares adotadas foram [H⁺]/[Zr] = 1,5 e 2,0. As argilas pilarizadas com Al, Ti e Zr funcionaram como bons catalisadores na degradação térmica do óleo de andiroba. Houve a formação de ácidos carboxílicos como produtos primários e foi observada também a formação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos presentes no meio reacional.

Bertella *et al.* (2011) pilarizaram uma argila bentonítica com polihidroxicação de alumínio utilizando acetona como agente expensor, utilizando diversas concentrações de acetona (75, 50, 25 e 0%). A solução pilarizante foi obtido utilizando 500 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,2 mol/L, e 250 mL de uma solução de cloreto de alumínio hexahidratado (AlCl₃.6H₂O), também de concentração 0,2 mol/L. A solução de hidróxido de sódio foi gotejada lentamente na solução de cloreto de alumínio, sob aquecimento a 60°C e relação molar OH/Al = 2, mantida à temperatura ambiente, sob agitação, durante 24 horas. Para o preparo da suspensão de

argila utilizou-se 3 g de argila para cada experimento, onde se variou a quantidade de acetona utiliza. No primeiro, denominado Ac75, 3 g de argila, foram deixadas em agitação durante 2 horas com uma solução contendo 75% de acetona PA e 25% de água destilada, utilizando uma relação de 1 g de argila para 100 mL de solução. Para os outros experimentos, Ac50, Ac25 e Ac0, foram utilizadas soluções contendo 50% de acetona e 50% de água para o primeiro; 25% de acetona e 75% de água para o segundo e 100% de água para o último. Após esse processo de expansão foi realizada a etapa de pilarização, que adição da solução pilarizante à suspensão de argila. A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. O sólido foi separado por filtração a vácuo, lavado com água destilada, seco a 60 °C e calcinado a 450 °C. Observou-se que os melhores resultados da distancia interlamelar foi utilizando as porcentagens de 50 e 75% partindo de 15,12 Å da argila na forma natural e para 18,23 e 18,01 Å na forma pilarizada, respectivamente.

Bertella *et al.* (2008) pilarizaram uma argila bentonita do tipo montmorilonita com oligômeros de alumínio, utilizando a suspensão de 1g/100mL, razão OH/Al = 2 e 10meq Al/g de argila, calcinado a 450 °C. Este material apresentou um aumento no espaçamento basal de 15,12 Å para 18,0 Å antes da calcinação, após calcinação possuiu um espaçamento interlamelar de 16,2 Å. Este decréscimo foi atribuído à baixa quantidade de pilares incorporados, em decorrência do processo de tratamento térmico.

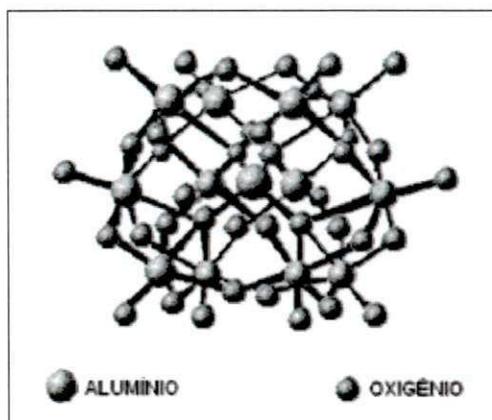
Schwanke *et al.* (2008) pilarizaram argilas utilizando suspensão de 1g/100mL de água, agitação por duas horas com a solução oligomérica. Decorrido o tempo, todo o material foi filtrado e calcinado a 450 °C. Foi avaliado a velocidade de agitação de 120 rpm, 220 rpm, 320 rpm e 420 rpm onde concluíram que a menor velocidade de agitação (120 rpm) resultou em um maior espaçamento basal, partindo de 15 Å na forma natural para 19,61 Å na forma pilarizada.

2.5.2.3.1 Agentes Pilarizantes

A primeira síntese de argila pilarizada termicamente resistente utilizando polioxocátions, como agentes pilarizantes, foi publicada por Brindley em 1977 (LUNA e SCHUCHARDT,1999). O polioxocátion a ser introduzido pode ser

preparado em solução ou “*in situ*”, isto é, dentro do espaço interlamelar da argila. A preparação em solução tem a vantagem de permitir um melhor controle da espécie catiônica desejada. Soluções contendo polioxocátions de alumínio são preparadas pela hidrólise de um sal de alumínio, tipicamente AlCl_3 , e posteriormente neutralizadas com hidróxido de sódio até uma razão OH/Al entre 1,8 e 2,4. O íon de Keggin $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, o precursor de agente pilarizante mais comum, é formado por um tetraedro de AlO_4 envolvido por doze octaedros de hidróxido de alumínio, como mostrado na Figura 7 (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

Figura 7: Estrutura do íon de Keggin.



Fonte: GUERRA *et al.* (2007).

Os íons de Keggin devem estar homogeneamente distribuídos na região interlamelar. Quando a argila é calcinada a temperaturas entre 300 e 500 °C, os cátions tornam-se pilares de óxido de alumínio, com liberação de prótons. Outros fatores, como a concentração da argila, o tipo de cátion a ser trocado e a força iônica do *slurry* (suspensão de um sólido em um líquido) onde é realizada a troca iônica também influem na síntese (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

2.5.3 Impregnação

O suporte catalítico geralmente é inativo cataliticamente (como o ALPO, MCM – 41, argila, etc.) e necessita da inserção de uma fase ativa para que possam ser aplicados como catalisadores (ZHAO *et al.*, 1996). Os métodos mais frequentemente usados na deposição do componente ativo sobre a

superfície de um suporte são a impregnação, troca iônica, dispersão física, deposição-precipitação, co-precipitação, entre outros (CHE *et al.*, 1999; MOULIJN *et al.*, 1993).

Dentre os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na síntese de biodiesel estão os sólidos ácidos e básicos. No entanto, podem ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou Brønsted e podendo em muitos casos os dois tipos de sítios estarem presentes dificultando avaliar a importância de cada (DI SERIO *et al.*, 2008).

Muitos óxidos metálicos (alcalinos, alcalinos terrosos e de transição) são aplicados na obtenção de biodiesel, podendo ainda apresentar características de catalisadores Lewis ou Brønsted (ZABETI *et al.*, 2009). Os óxidos dos metais de transição têm sido amplamente aplicados na obtenção do biodiesel, podendo ser aplicado de forma direta ou ancorado em um suporte. A aplicação destes óxidos de transição como fase ativa apresenta como uma opção viável para indústria de biocombustíveis.

O trióxido de molibdênio (MoO_3) é um óxido de metais de transição podendo apresentar tanto sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted, permitindo o seu uso na obtenção de biodiesel.

Estudos realizados por Umbarkar *et al.* (2006) mostraram que a aplicação do trióxido de molibdênio na estrutura de SiO_2 promoveu o aparecimento de sítios ácidos de Lewis e Brønsted. Os catalisadores do tipo $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ foram preparados com diferentes concentrações molares (1, 10, 20 e 30% mol) através de um processo sol-gel. Heptamolibdato de Amônio e etil silicato-40 foram utilizadas como fonte de molibdênio e silício, respectivamente. O gel foi seco e calcinado a 500 °C durante 12 horas. A presença desses sítios ácidos pode promover a reação de esterificação e transesterificação.

Estudos realizados por Silva (2007) sintetizou biodiesel utilizando MoO_3 suportado em MCM-41 como catalisador. Os resultados desta pesquisa foram comparados com o método convencional baseado na utilização de hidróxido de sódio como catalisador por transesterificação. O MoO_3 foi impregnado pelo método de dispersão física. Foram testados os seguintes catalisadores heterogêneos: MCM-41, 5% MoMCM-41, 10% MoMCM-41 e 15% MoMCM-41. Na síntese de biodiesel foram utilizados 40,0 g do óleo de soja, 12,0g do álcool metanol e 1,6 g do catalisador, que foram adicionados em um reator PARR

4842. O reator foi ajustado a uma temperatura de 200 °C, uma pressão de 14.061,39 Kgf/m², rotação de 500rpm e tempo de reação de 60 min. O catalisador que apresentou melhor desempenho foi o 5% MoMCM – 41 com uma conversão de 30,7 %.

Silva (2011) sintetizou biodiesel utilizando a peneira mesoporosa MCM-41 impregnada com trióxido de molibdênio (MoO₃) e óxido de níquel (NiO) com três níveis de concentração (1, 3 e 5 %), na reação de transesterificação e esterificação do óleo de algodão e álcool (etílico e metílico) otimizando os processos reacionais por meio de planejamento experimental. Obteve as melhores conversões na reação de transesterificação utilizando 5% MoO₃-MCM-41 como catalisador. Para a reação de transesterificação metilica foi obtido uma conversão de 71,7 % em éster nas condições de temperatura 180 °C, razão molar 1:12 e 1 % de catalisador. Para a reação de transesterificação etílica foi obtido uma conversão de 80,28 % em éster nas condições de temperatura 180 °C, razão molar 1:12 e 2 % de catalisador.

Baseado nestes estudos optou-se por utilizar impregnação por dispersão física de MoO₃ em argila na reação para obtenção de biodiesel.

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

2.6 CARACTERIZAÇÕES

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

2.6.1 Caracterizações dos materiais argilosos

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

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

2.6.1.1 Difração de Raios X

Os Raios X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõe 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 em grandes diferenças nas propriedades dos dois tipos de radiação (SILVA, 2008).

A caracterização por DRX é de fundamental importância, pois além de ser capaz de determinar a estrutura cristalina, possibilita a determinação dos principais componentes químicos presentes numa determinada amostra.

Para as argilas, as curvas de difração de raios X permitem determinar variações da distancia interlamelar das argilas decorrentes dos processos de modificações químicos ou térmicos. Além disso, através dessa análise é possível confirmar se o material trata-se de uma argila, podendo ainda adquirir informações quantitativas e qualitativas das fases cristalinas presentes numa amostra (SILVA, 2008).

Os raios X são radiações eletromagnéticas, que possui comprimentos de ondas cerca de mil vezes menor comparada com o comprimento de ondas da luz visível. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). Difrátogramas de raios X apresentam a intensidade da difração das radiações nos planos atômicos das amostras em função do ângulo de difração. Este ângulo é relacionado à distância entre os planos através da lei de Bragg:

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

Onde:

λ = comprimento de onda dos raios incidentes;

d = distância interlamelar;

θ = ângulo de difração

2.6.1.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

EDX é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raios X que se baseia na investigação de uma amostra através de interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento (PICCOLI, 2006).

2.6.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para argilas quando se deseja obter informações da morfologia 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. Pode-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 espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (SILVA, 2008).

2.6.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Espectroscopia de Energia Dispersiva permite imediata identificação dos elementos químicos que estão presente em um determinado local do material em amostras de tamanhos muito reduzidos (< 5 μm) através de um feixe de elétrons. Esta identificação é possível pelo fato de átomos possuírem energias distintas. Além da identificação mineral, o equipamento ainda permite o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos desejados (DEGEO, 2012).

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

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é utilizada para verificar as bandas de absorção características de cada material. São observados através dessa técnica os valores de diferentes absorções correspondentes a diferentes vibrações moleculares dos diversos constituintes dos materiais, dentre eles: a presença de hidroxilas, água adsorvida, ligações de Si-O, Al-O, elementos este presente na estrutura da argila (SILVA, 2008).

2.6.2 Caracterização dos Óleos e dos Biodieseis

Dentre as análises utilizadas para determinar a qualidade do biodiesel, segundo a Agência Nacional do Petróleo pode-se citar: Índice de acidez, teor de água, ponto de fulgor, enxofre total, número de cetano, glicerol livre, índice de lodo, viscosidade cinemática, teor de éster (cromatografia), entre outros. No entanto, para este trabalho foi utilizado à viscosidade cinemática e o teor de éster avaliado por cromatografia gasosa.

2.6.2.1 Viscosidade Cinemática

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

A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis e também dos biocombustíveis. Um aumento no tamanho da cadeia ou no grau de saturação aumenta proporcionalmente a viscosidade (MORAES, 2008).

Essa propriedade apresenta variações inversa com a temperatura, quanto maior a temperatura menor será a viscosidade. A viscosidade do biodiesel é determinada pela sua composição derivando da composição do óleo vegetal usado como matéria prima. Mesmo com as diferentes regiões que uma determinada oleaginosa possa apresentar a composição em ácidos graxos presentes do óleo obtido de uma mesma espécie vegetal não apresenta variações significativas (BUENO, 2007). A temperatura de referência a 40 °C representa a temperatura de funcionamento em máquinas. A viscosidade

cinemática a 40 °C para o óleo vegetal de soja e algodão é 35 mm²/s e 38 mm²/s, respectivamente (MACHADO, 2003).

2.6.2.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é a técnica utilizada para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. Este método de análise é uma técnica analítica proposta para determinar o teor de álcool, ésteres totais e de glicerol livre e ligado (PELISSON, 2008). A Cromatografia é fundamentada na separação de componentes de uma mistura, que ocorre devido a diferentes interações, entre duas fases imiscíveis, a fase móvel e a fase estacionária. Esta análise pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura.

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Catálise, Adsorção e Biocombustíveis (LabCAB), situada na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) na Paraíba.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Materiais argilosos

A argila bentonítica sódica natural utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa BENTONISA - BENTONITA DO NORDESTE S.A. é denominada de Bentogel – J. Segundo a empresa, este tipo de argila é produzida em grande escala, sendo comercializada para diversas indústrias no país e utilizada em várias aplicações como: perfuração petrolífera, metalurgia, construção civil, insumo para clarificação de vinho, sucos, óleos, gorduras e sebos, entre outros.

A argila Bentogel – J foi submetida nesse estudo a 2 tratamentos químicos (pilarização e impregnação), a qual foi testada posteriormente como catalisador na síntese de biodiesel.

Os materiais argilosos utilizados como catalisadores para síntese de biodiesel foram:

- Argila Bentogel – J natural sódica (BN);
- Argila Bentogel – J natural sódica impregnada com MoO_3 (BI);
- Argila Bentogel – J pilarizada (BP);
- Argila Bentogel – J pilarizada impregnada com MoO_3 (BPI).

3.1.2 Reagentes utilizados

3.1.2.1 Pilarização da argila

Para produção da solução pilarizante, foram utilizados os seguintes reagentes:

- Cloreto de alumínio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) P. A. 99,5 % (Vetec), contendo traços de: Amônio (NH_4), Potássio (K), Alcalinos e Alcalinos terrosos

(Na), Sulfato (SO_4), Metais pesados (como Pb), Arsênio (As) e Ferro (Fe);

- Hidróxido de sódio (NaOH) P. A. 97 % (Isofar), contendo traços de: Carbonato de sódio (Na_2CO_3), Cloreto (Cl), Compostos nitrogenados (N), Fosfato (PO_4), Sulfato (SO_4), Precipitados NH_4OH , Metais pesados: Chumbo (Pb), Ferro (Fe), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni) e Potássio (K);

3.1.2.2 Impregnação do Metal na Argila

Para a dispersão do metal foi utilizado o seguinte reagente:

- Molibdato de Amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) P. A. 98 %, contendo traços de: Cloreto (Cl), Compostos nitrogenados (N), Fosfato (PO_4), Sulfato (SO_4), Metais pesados (Pb), Magnésio e outros alcalinos terrosos.

3.1.2.3 Síntese do Biodiesel

Para a síntese do biodiesel foram utilizadas as seguintes oleaginosas:

- Óleo de soja comercial (Soya);
- Óleo de algodão comercial (Caçarola).

Para a síntese do biodiesel foi utilizado o seguinte reagente:

- Álcool etílico (P. A.) 95 % (ALPHATEC), contendo traços de: acetona, álcool isopropílico, ácido e base titulável, metanol (CH_3OH).

3.2 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho está dividida em 5 etapas:

Etapa 1 – Pilarização da Argila Natural;

Etapa 2 – Impregnação do Metal na Argila Natural e Pilarizada;

Etapa 3 – Caracterização dos Catalisadores;

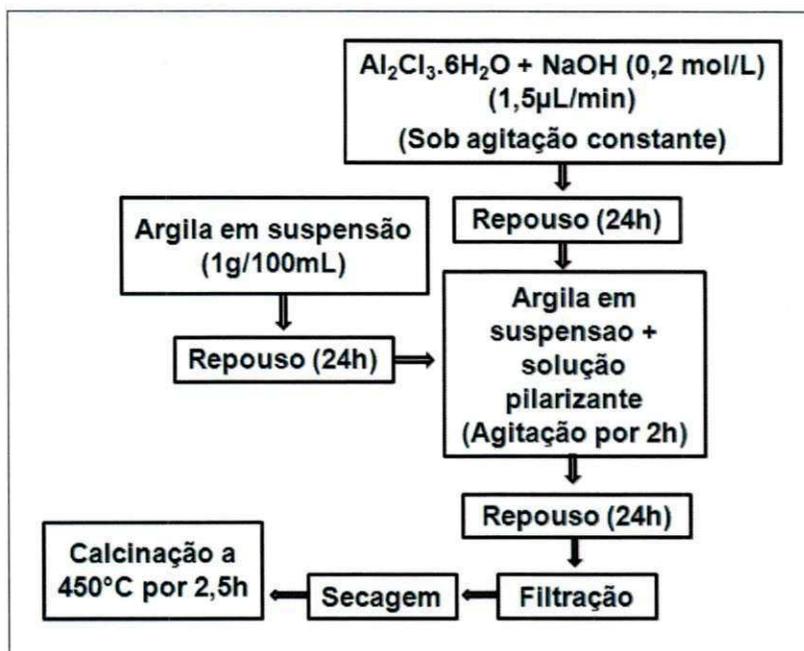
Etapa 4 – Síntese do Biodiesel;

Etapa 5 – Caracterização dos Óleos e do Biodieseis.

3.2.1 ETAPA 1 - Pilarização da Argila Natural

A pilarização da argila Bentogel – J natural foi obtida segundo a metodologia desenvolvida no laboratório de Química de Compostos de Coordenação e Química de Superfície (LCCQS) da Universidade Federal da Paraíba – UFPB cujo fluxograma está descrito na Figura 8.

Figura 8: Fluxograma ilustrando processo de pilarização da argila.



O método de pilarização iniciou-se com a dissolução da solução NaOH na solução de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ambas a 0,2 mol/L. A solução pilarizante foi obtida após a adição lenta de 720 mL da solução de hidróxido de sódio em 360 mL de solução de cloreto de alumínio a 1,5 $\mu\text{L}/\text{minuto}$ sob agitação constante utilizando agitador magnético, totalizando 1080mL de solução pilarizante. Após esta etapa, a solução permaneceu em repouso por 24 horas. O processo de pilarização prosseguiu com a dispersão da argila em água (6 g de argila para 600 mL de água deionizada) deixando em repouso por 24 horas. Em seguida, a solução pilarizante foi adicionada a suspensão aquosa da argila. A mistura permaneceu sob agitação por 2 horas. Passado este tempo, a mistura reacional foi posta por mais 24 horas em repouso. Após o término do tempo de repouso as amostras foram filtradas em um sistema a vácuo e dessecados em estufa a 65 °C ($\pm 5^\circ\text{C}$) por 24 horas e logo após, foram conduzidas para etapa de calcinação a 450 °C por 2,5 horas.

3.2.2 ETAPA 2 - Impregnação do Metal na Argila Natural e Pilarizada

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

As argilas Bentogel - J natural e pilarizada foram impregnadas com 7,5 % óxido de molibdênio. Foi utilizado para essa impregnação o molibdato de amônio e com o auxílio do almofariz e pistilo a argila natural (BN) foi misturada com o sal de molibdato por 30 minutos. Em seguida, este material foi seco a temperatura de 60 °C durante 24 horas e calcinado a 550 °C durante 4 horas, com a intenção de promover o espalhamento térmico e fixação do metal na estrutura. O material após impregnação permaneceu com a cor similar a amostra antes de ser impregnada, ficando com a tonalidade um pouco mais escura. Este mesmo procedimento foi utilizado para impregnação na argila pilarizada (BP).

3.2.3 ETAPA 3 - Caracterização dos Catalisadores

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

3.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

As curvas de difração de raios X das amostras foram obtidas por um difratômetro da marca Shimadzu modelo XRD 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ (30kV e 15mA) numa varredura de $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.3.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

O aparelho utilizado para a análise de EDX foi um espectrômetro de energia dispersiva de raios X da marca Shimadzu, modelo EDX-720. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Procurou-se identificar

através da composição química das argilas. Os constituintes teóricos deste tipo de argila como os seguintes óxidos: óxido de silício, alumínio, magnésio, sódio, potássio, cálcio, entre outros.

3.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O aparelho utilizado para análise de MEV foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. Foi utilizado ouro no recobrimento da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Foi utilizada a micrografia com aumento 5000x.

3.2.3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

O aparelho utilizado para análise de EDS foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30, sendo este o mesmo equipamento onde foi realizada a análise do MEV. As análises de EDS foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

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

O aparelho utilizado para análise de FTIR foi um espectrofotômetro marca Bomem, modelo MB-102 séries FT-IR. As amostras foram caracterizados através pelo método do pó, numa região de $4000-600\text{ cm}^{-1}$, realizados no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.2.4 ETAPA 4 - Síntese do Biodiesel

A síntese do biodiesel foi baseada na metodologia de Silva (2008). Foram utilizados dois sistemas para a reação de transesterificação denominados: S₁ - Reator Batelada com Pressão Autógena e S₂ - Reator Batelada de Alta Pressão. As quantidades utilizadas dos reagentes nos dois sistemas foram fixadas:

- 25 g de óleo de soja/algodão;
- 5% de catalisador referente à massa do óleo vegetal;

- Razão molar de 1:12 referente a massa do óleo vegetal/álcool etílico.

Segue abaixo a descrição detalhada dos sistemas S_1 e S_2 .

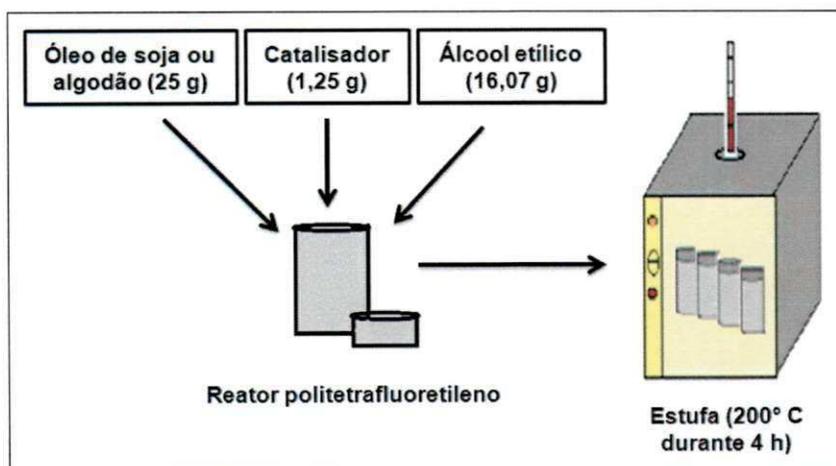
A) Sistema S_1 - Reator Batelada com Pressão Autógena

Visando a obtenção de biodiesel utilizando argilas (natural sódica, natural sódica impregnada, pilarizada e pilarizada impregnada) como catalisadores, utilizou-se o mesmo sistema adotado por Silva (2011), denominado S_1 - Reator Batelada com pressão autógena (Figura 9), constituído de:

- Reator politetrafluoretileno;
- Autoclaves inox;
- Estufa com termômetro.

Os biodieseis foram obtidos a partir do óleo de soja (e algodão refinado), álcool etílico anidro e argila como catalisador. Nas sínteses dos biodieseis, foram utilizados 25 g de óleo, 16,07 g (razão 1:12) de álcool etílico absoluto e 1,25 g de catalisador (5% de argila). Essa mistura foi mantida a temperatura constante em 200 °C durante 4 horas.

Figura 9: Síntese do biodiesel no sistema S_1 .



No sistema S_1 foi utilizado um reator de politetrafluoretileno encamisado por uma autoclave inox com as seguintes dimensões: 59 mm de diâmetro e

115 mm de altura, sem agitação, temperatura ajustável pela estufa e pressão autógena.

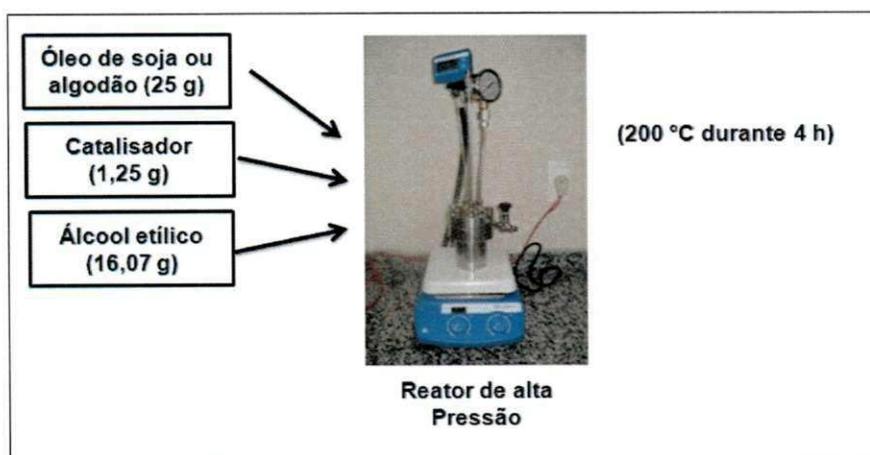
Após o término do tempo de síntese, as amostras foram retiradas dos reatores, resfriadas, colocadas em um funil de separação onde retirou-se a fase mais pesada (catalisador + glicerina) encaminhando para lavagem com água deionizada (70°C ou 80°C) em um funil de separação para a remoção do catalisador e do sabão que estavam misturados com o biodiesel. Em seguida, a mistura sobrenadante foi transferida para um béquer e levadas para a estufa a 110°C passando aproximadamente 1 hora para a completa remoção de água. Depois foi armazenada, guardada em vidro âmbar sem umidade e luminosidade para serem submetida às caracterizações (Viscosidade Cinemática e Cromatografia Gasosa).

B) Sistema S₂ – Reator Batelada de Alta Pressão

Visando a obtenção de biodiesel utilizando argilas (natural sódica, natural sódica impregnada, pilarizada e pilarizada impregnada) como catalisadores, utilizou-se o sistema S₂. A diferença entre o sistema S₁ e S₂ está no fato do S₂ ter agitação mecânica e ter a capacidade de ser submetida a altas pressões.

Utilizando o sistema S₂ (Figura 10), o biodiesel foi preparado utilizando as mesmas quantidades de óleo vegetal, álcool etílico e catalisador descritos para o sistema S₁.

Figura 10: Síntese do biodiesel no sistema S₂.



A mistura (óleo, álcool e catalisador) foi acondicionada em um reator de alta pressão em aço 316L modelo ZHM-50MI. Essa mistura foi mantida nas mesmas condições de síntese do sistema S₁ sob agitação de 666 rpm e pressão de 10 kg.f/cm². Decorrido o tempo de reação, o produto foi resfriado, separado e lavado de acordo com o procedimento utilizado pelo sistema S₁.

3.2.5 ETAPA 5 - Caracterização dos Óleos e dos Biodieseis

3.2.5.1 Viscosidade Cinemática

As análises de viscosidade cinemática foram realizadas no Laboratório de Química e Biomassa (LQB) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A viscosidade cinemática foi obtida em um viscosímetro capilar CANNON FENSKE 520 20/200. Para realizar esta análise foi ajustado um banho com temperatura controlada 40 °C, usando-se água como fluido refrigerante.

3.2.5.2 Cromatografia Gasosa

A análise do biodiesel por cromatografia gasosa visa verificar o percentual do óleo que foi convertido em éster. Para esta análise foi empregado um instrumento VARIAN 450 GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 100°C, volume de amostra de 1µL. Foi utilizada uma coluna capilar apolar VF-1ms (Factor Four), com 2,2 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e filme com 0,25 µm de espessura. As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos – LabSMaC da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

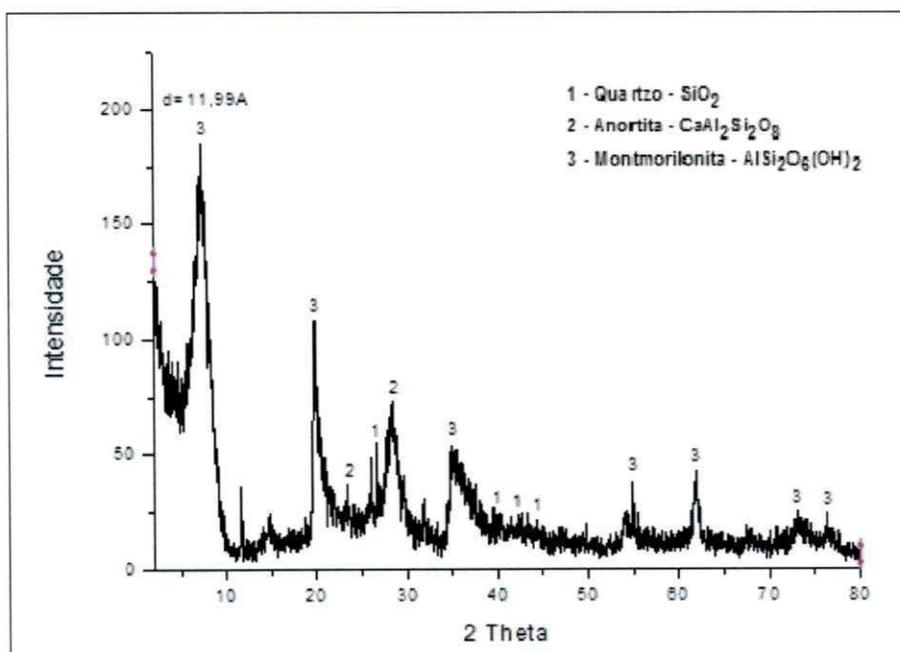
Os resultados e discussões estão divididos em duas etapas: Etapa 1 e Etapa 2. Na etapa 1 estão presentes os resultados e discussões do material argiloso através das análises das análises de Difração de Raio X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR). Na etapa 2 encontram-se os resultados e discussões obtidos da viscosidade cinemática e cromatografia gasosa do óleo vegetal e biodiesel.

4.1 ETAPA 1 - CARACTERIZAÇÃO DAS ARGILAS

4.1.1 Difração de Raios X

Os resultados de difração de raios X para as argilas Bentogel – J natural (BN) e natural impregnada (BI) podem ser observados através das Figuras 11 (a) e (b), respectivamente.

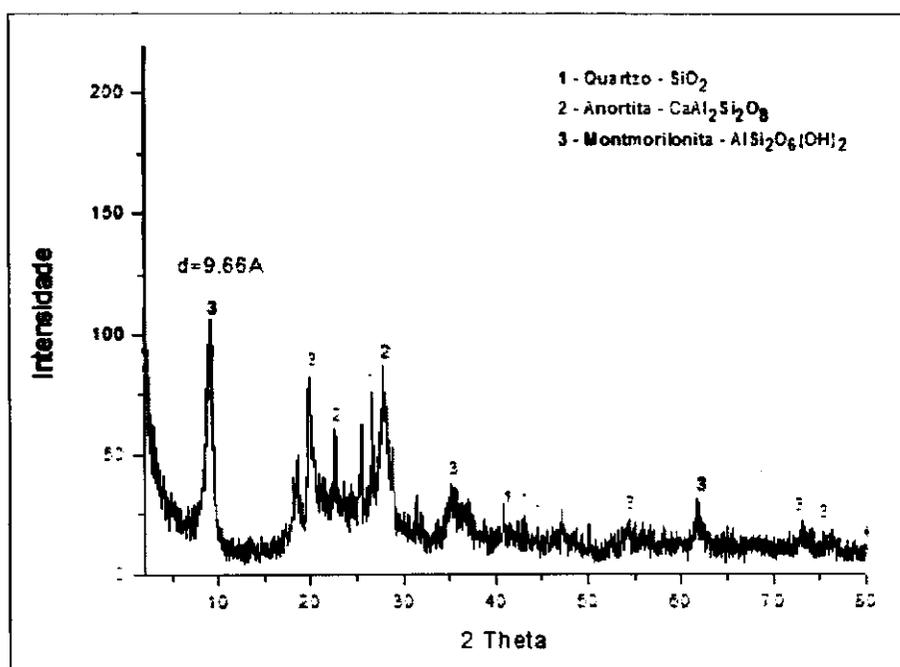
Figura 11: Curvas de Difração de Raios X das argilas: (a) BN e (b) BI.



(a)

Analisando as curvas de difração de raios X da argila Bentogel – J natural (Figura 11a) foi possível verificar a presença de três fases na estrutura: a fase quartzo (SiO_2), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e montmorilonita ($\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$). Observa-se também que a fase predominante é a da montmorilonita (do grupo esmectita), caracterizando ser uma argila bentonítica (BERTELLA, 2011). Resultados similares foram encontrados por Silva (2008) e Silva (2009).

Comparando as curvas de difração de raios X da argila Bentogel – J natural impregnada (Figura 11b) com a argila Bentogel – J natural (Figura 11a) pode-se observar que houve uma redução do espaçamento basal de 11,99 Å para 9,66 Å na fase montmorilonita. Esta redução provavelmente deve-se ao processo do tratamento térmico (calcinação) que esta amostra foi submetida, promovida pelo processo de impregnação.



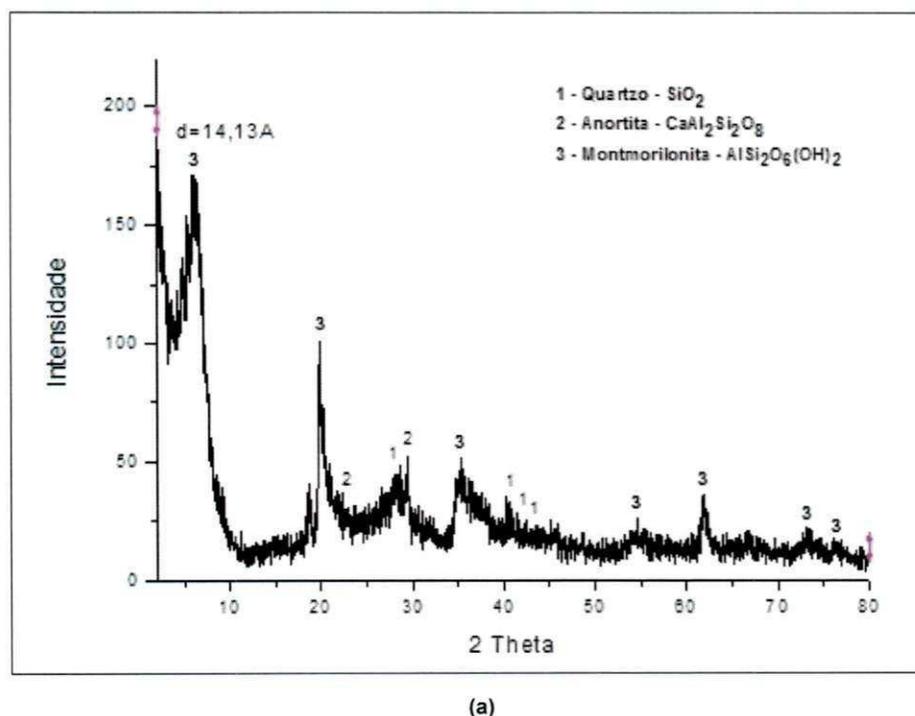
(b)

A análise dos resultados revelaram que o processo de dispersão física do MoO_3 no suporte não comprometeu severamente a estrutura do suporte, mesmo após o tratamento térmico, pois o pico da fase montmorilonita continua evidente. Observa-se ainda que houve um deslocamento do pico de reflexão (001) do suporte quando calcinado, de $7,37^\circ$ para $9,14^\circ$. Souza Santos (1975) relata a influencia do deslocamento do pico de reflexão com a distância basal quando submetido ao processo de calcinação.

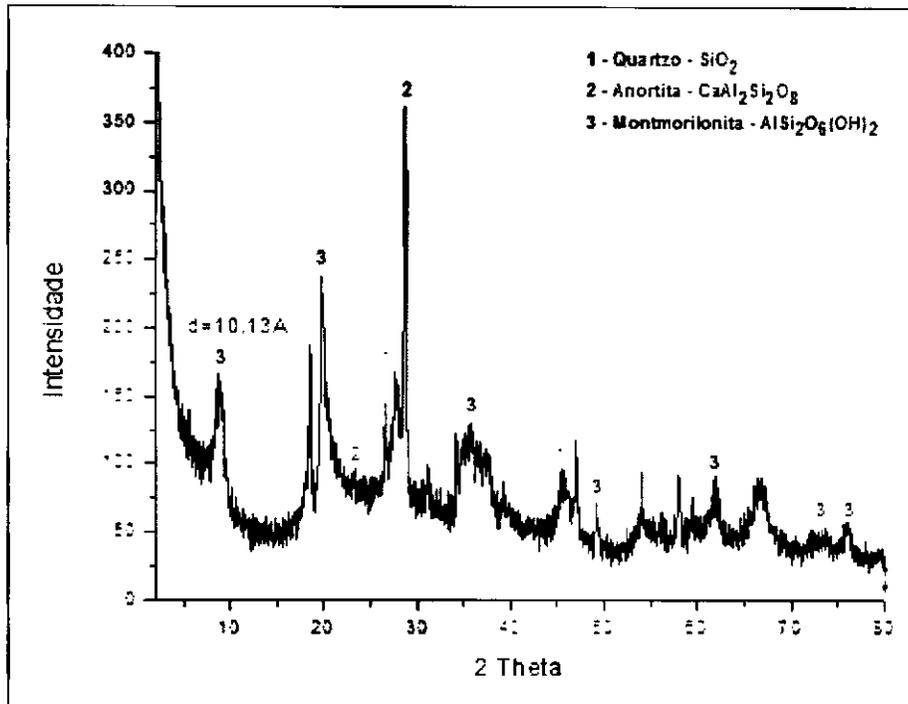
A calcinação foi utilizada para promover o espalhamento térmico e fixação do metal sobre o material. A alta temperatura promoveu o empilhamento das lamelas da argila reduzindo seus espaçamentos basais. Estes resultados estão dentro dos padrões relatados por Souza Santos (1975).

Os resultados de difração de raios X das argilas Bentogel – J pilarizada (BP) e Bentogel – J pilarizada impregnada (BPI) estão apresentados nas Figuras 12 (a) e (b), respectivamente.

Figura 12: Curvas de Difração de Raios X das argilas: (a) BP e (b) BPI.



Através das curvas de difração de raios X da argila Bentogel – J pilarizada (Figura 12a) observa-se um aumento no espaçamento basal quando comparada com a argila Bentogel – J natural (Figura 11a). Percebe-se que houve um aumento partindo de 11,99 Å para 14,13 Å, devido à inserção do elemento alumínio entre as lamelas da argila natural, havendo provavelmente após calcinação a formação dos em pilares entre as camadas da argila. Segundo a literatura (SOUZA SANTOS, 1975) estes pilares devem se manter em um valor elevado do espaçamento entre as camadas da argila, não ficando inferior a 9-10 Å com aquecimento, o que caracterizaria um colapso na estrutura.



(b)

Comparando as curvas de difração de raios X da argila Bentogel - J pilarizada (Figura 12a) com a argila Bentogel - J pilarizada impregnada (Figura 12b) pode-se observar que houve uma redução do espaçamento basal de 14,13 Å para 10,13 Å, respectivamente, esse fato deve-se provavelmente ao tratamento térmico (calcinação) consecutivo que esse material foi submetido, pois a argila Bentogel - J pilarizada impregnada passou por dois tratamentos térmicos, o primeiro durante a pilarização e o segundo durante a impregnação. A alta temperatura a qual essa amostra foi submetida provavelmente promoveu o empilhamento das lamelas da argila reduzindo seus espaçamentos basais. Esta afirmação encontra suporte no estudo realizado Schwanke *et al.* (2008), os quais realizaram estudos de pilarização em argilas e observaram que após a calcinação houve uma diminuição do d_{001} . Segundos estes autores, os íons de Keggin dos pilares $[Al_{13}O_4(OH)_{24}.12H_2O]^{+7}$ se desidrataram formando óxidos (Al_2O_3), o qual proporcionaram uma contração dos pilares.

Através da Tabela 2 pode-se observar, resumidamente, as variações dos espaçamentos basais da argila Bentogel - J natural e seus respectivos tratamentos.

Tabela 2: Argilas analisadas com seus respectivos espaçamento basais.

Amostra	$d_{001}(\text{Å})$
Argila Bentogel - J Natural	11,99
Argila Bentogel - J Natural Impregnada	9,73
Argila Bentogel - J Pilarizada	14,13
Argila Bentogel - J Pilarizada Impregnada	10,13

De acordo com a Tabela 2 é possível verificar que o processo de pilarização da argila Bentogel - J obteve resultados satisfatórios, pois após a argila passar pelo tratamento químico (pilarização), o material obteve um espaçamento interlamelar maior quando comparada com a sua forma natural e conseqüentemente poderá gerar resultados satisfatórios quando for aplicada como catalisador na obtenção de biodiesel.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados referentes aos ângulos dos picos dos DRX (2θ), espaçamento interplanar (d_{001}) referente ao ponto de reflexão $hkl = 001$, obtidos para o suporte argiloso natural, natural impregnado, pilarizado e pilarizado impregnado.

Os resultados expostos na Tabela 3 revelaram um deslocamento do pico de reflexão (001) do suporte quando impregnado, de $7,37^\circ$ na forma natural para $9,08^\circ$ quando impregnada. Este mesmo deslocamento foi observado na argila pilarizada, passando de $6,25^\circ$ para $8,40^\circ$ quando impregnada. Paralelamente ao deslocamento deste pico, verificou-se redução de espaçamento basal provocada pela calcinação.

Tabela 3: Parâmetro cristalográfico das argilas: BN, BI, BP e BPI.

Amostras	2θ (graus)	$d_{001}(\text{Å})$
BN	7,37	11,99
BI	9,08	9,73
BP	6,25	14,13
BPI	8,40	10,13

A redução do espaçamento basal observada após a calcinação utilizado na argila está relacionada com a reorganização na estrutura, pois,

temperaturas elevadas poderão promover na estrutura das argilas um colapso entre suas lamelas (SOUZA SANTOS, 1975).

4.1.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os resultados da composição química podem ser observados na Tabela 4 referente à argila Bentogel – J nas formas: natural (BN), natural impregnada (BI), pilarizada (BP) e pilarizada impregnada (BPI).

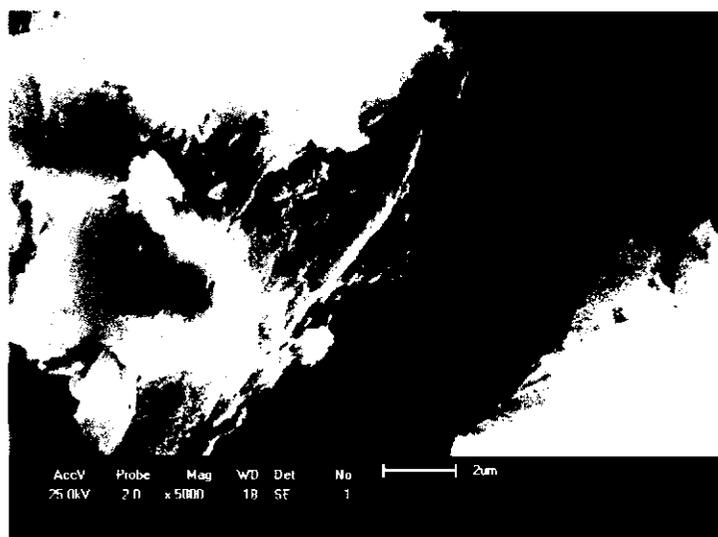
Tabela 4: Composição química referente às argilas: (BN), (BI), (BP) e (BPI).

Elemento	BN (%)	BI (%)	BP (%)	BPI (%)
SiO ₂	63,60	50,05	52,44	33,63
Al ₂ O ₃	21,52	16,42	38,82	43,18
MgO	5,65	4,56	3,82	2,51
SO ₃	4,41	13,28	1,50	9,94
Fe ₂ O ₃	2,17	2,02	1,52	1,10
CaO	2,04	1,73	1,36	1,15
K ₂ O	0,19	0,21	0,23	0,14
TiO ₂	0,19	0,17	0,15	0,10
MnO	0,10	0,09	0,06	0,04
SrO	0,07	0,07	0,03	0,02
CuO	0,01	-	-	0,01
ZnO	<0,01	-	<0,01	<0,01
P ₂ O ₅	-	1,06	-	0,66
MoO ₃	-	10,28	-	7,50

De acordo com a Tabela 4 observa-se que em todas as amostras os teores de óxido de silício, alumínio e magnésio são mais elevados do que os demais, indicando serem provenientes do argilomineral montmorilonítico presente nas amostras da argila bentonítica. Estes valores estão coerentes com a literatura (SOUZA SANTOS, 1975).

Nas amostras das argilas Bentogel - J pilarizada e pilarizada impregnada houve um aumento do teor de alumínio (80,39 % e 100,65 %, respectivamente), quando comparada com a sua forma natural (21,52 %), devido à pilarização ter sido efetuada utilizando o cloreto de alumínio proporcionando por tanto a elevação desses teores. Para as argilas Bentogel - J natural impregnada e pilarizada impregnada observa-se o aparecimento da composição do trióxido de molibdênio (10,28 % e 7,50 %, respectivamente)

aproximadamente $0,22 \mu\text{m} - 4,5 \mu\text{m}$. Este perfil é coerente com a estrutura da montmorilonita, pois segundo Souza Santos (1975) e David *et al.* (1950) as montmorilonitas são caracterizadas por apresentar um perfil irregular, com agregados de placas de espessura variável e de contornos mal definidos.



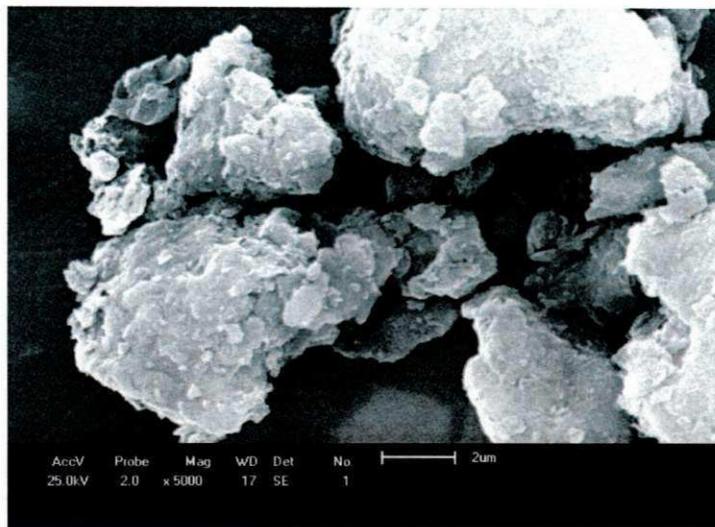
(b)

Comparando as micrografias da argila Bentogel – J natural impregnada (Figura 13b) com a argila Bentogel – J natural (Figura 13a) pode-se perceber que ambas possuem as mesmas características quanto ao perfil. No entanto, a argila Bentogel – J impregnada tornou-se provavelmente mais compacta devido ao tratamento térmico promovido pelo processo de impregnação. Observando-se (Figura 13b) partículas com diâmetros de aproximadamente $0,15 \mu\text{m} - 1,01 \mu\text{m}$.

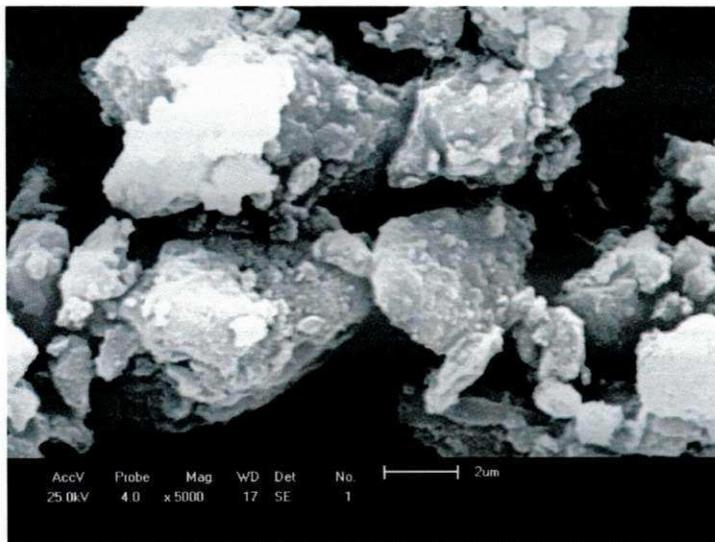
Os resultados obtidos através da Microscopia Eletrônica de Varredura da argila Bentogel – J pilarizada (BP) e pilarizada impregnada (BPI) podem ser observados através da Figura 14 (a) e (b), respectivamente, com ampliação de 5000x.

Comparando as micrografias das argilas Bentogel - J pilarizada (Figura 14a) com a Bentogel - J pilarizada impregnada (Figura 14b) pode-se perceber que ambas possuem as mesmas características quanto ao perfil. Nos perfis podem ser visualizado partículas mais desagregadas na superfície da argila quando comparadas com a argila na forma natural (BN). Silva *et al.* (2004) relataram que o tratamento químicos influenciou na morfologia da argila.

Figura 14: Morfologia das argilas: (a) BP e (b) BPI.



(a)



(b)

Verificou-se também que não houve uma distribuição uniforme das partículas, pois, visualiza-se grãos de diversos tamanhos. Verifica-se ainda, partículas com diâmetros de aproximadamente $0,18 \mu\text{m} - 3,5 \mu\text{m}$ para argila Bentogel - J pilarizada e $0,1 \mu\text{m} - 0,85 \mu\text{m}$ na argila Bentogel – J pilarizada impregnada, percebendo-se que houve uma redução no diâmetro das partículas da argila na forma pilarizada impregnada comparando com a argila na forma pilarizada, podendo-se presumir que com essa diminuição haverá um aumento na área superficial desse material o qual poderá potencializar as propriedades catalíticas do mesmo.

Estudos realizados por Silva *et al.* (2004) observaram que a morfologia da argila bentonítica pilarizada apresenta agregados de partículas não uniforme sugerindo que os referidos tratamentos (pilarização) influenciaram na morfologia.

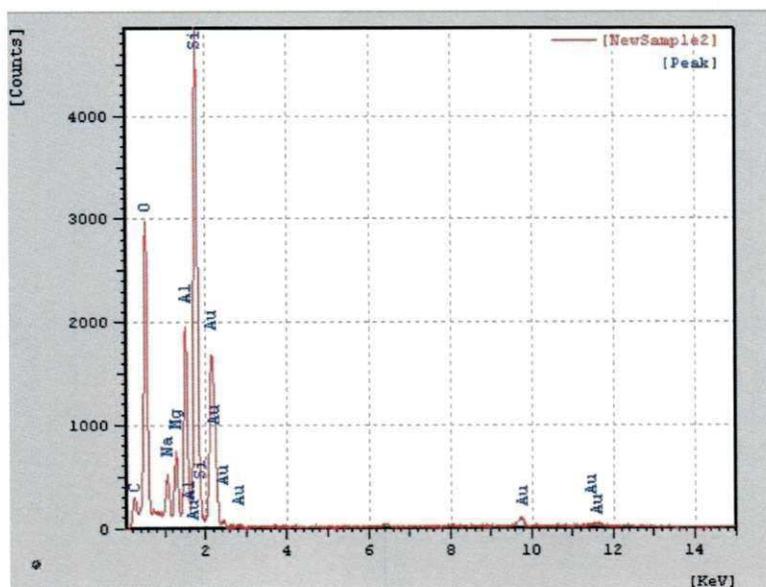
Estudos realizados por Silva (2008) em argilas bentoníticas acidificadas verificaram que através do MEV não houve uma distribuição homogênea das partículas e os grãos apresentaram-se de diversos tamanhos, logo percebeu-se que o material após ter sido submetido ao tratamento ácido apresentou uma morfologia irregular.

Por tanto, pode-se observar através das micrografias apresentadas para as argilas na forma natural, natural impregnada, pilarizada e pilarizada impregnada que não foi possível distinguir claramente a morfologia lamelar desses materiais e que todas apresentaram uma distribuição de partículas irregulares com grãos de diversos tamanhos.

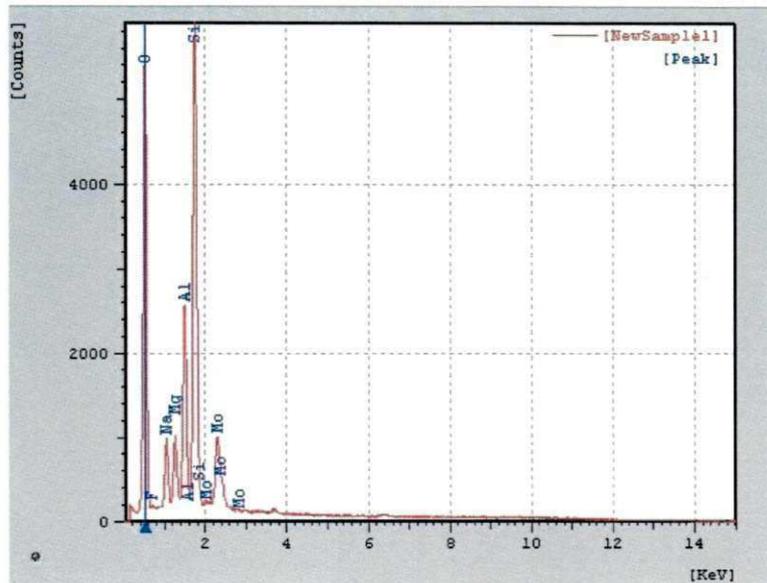
4.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Através dos resultados da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva observa-se a composição química qualitativa das argilas Bentogel – J nas formas: natural (BN), natural impregnada (BI), pilarizada (BP) e pilarizada impregnada (BPI) ilustradas na Figura 15 (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

Figura 15: Espectroscopia de energia dispersiva das argilas: (a) BN, (b) BI, (c) BP e (d) BPI.

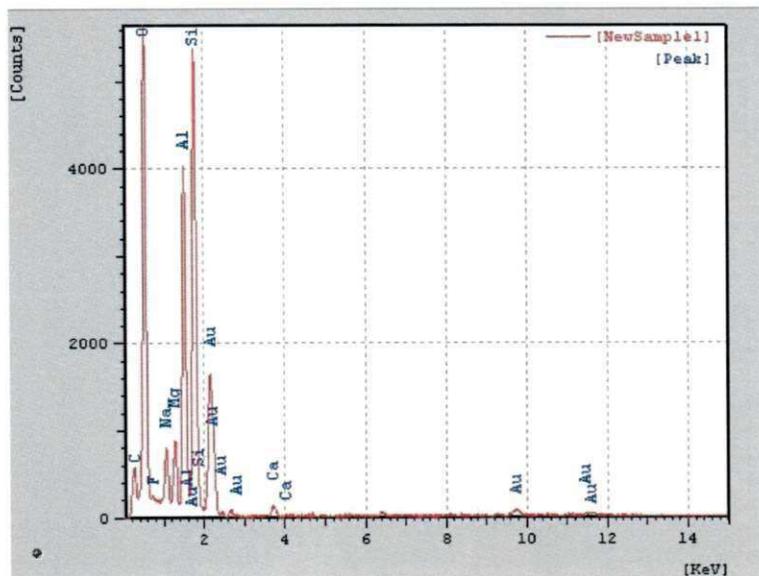


(a)

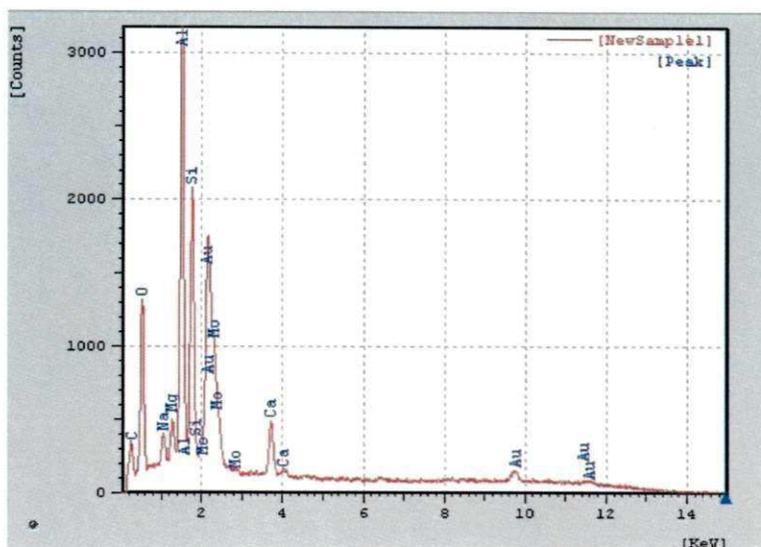


(b)

Analisando a argila Bentogel – J natural através da Figura 15 (a) verifica-se que este material possui em sua composição Si, Al, Mg, Ca e Na, evidenciando uma composição típica da montmorilonita, fato esse já foi anteriormente confirmado através da análise de EDX. Logo, baseando em trabalhos realizados por Rodrigues *et al.* (2004) foi possível verificar que esta amostra trata-se de uma argila bentonítica.



(c)



(d)

Comparando os resultados de EDX para as argilas Bentogel – J pilarizada, impregnada e pilarizada impregnada observou-se o aumento do composto alumínio na Figura 15 (c) e (d) e a presença de molibdênio apresentado na Figura 15 (b) e (d) indicando que houve a modificação química utilizando o alumínio como agente pilarizante e o molibdênio como o metal promissor de ativação.

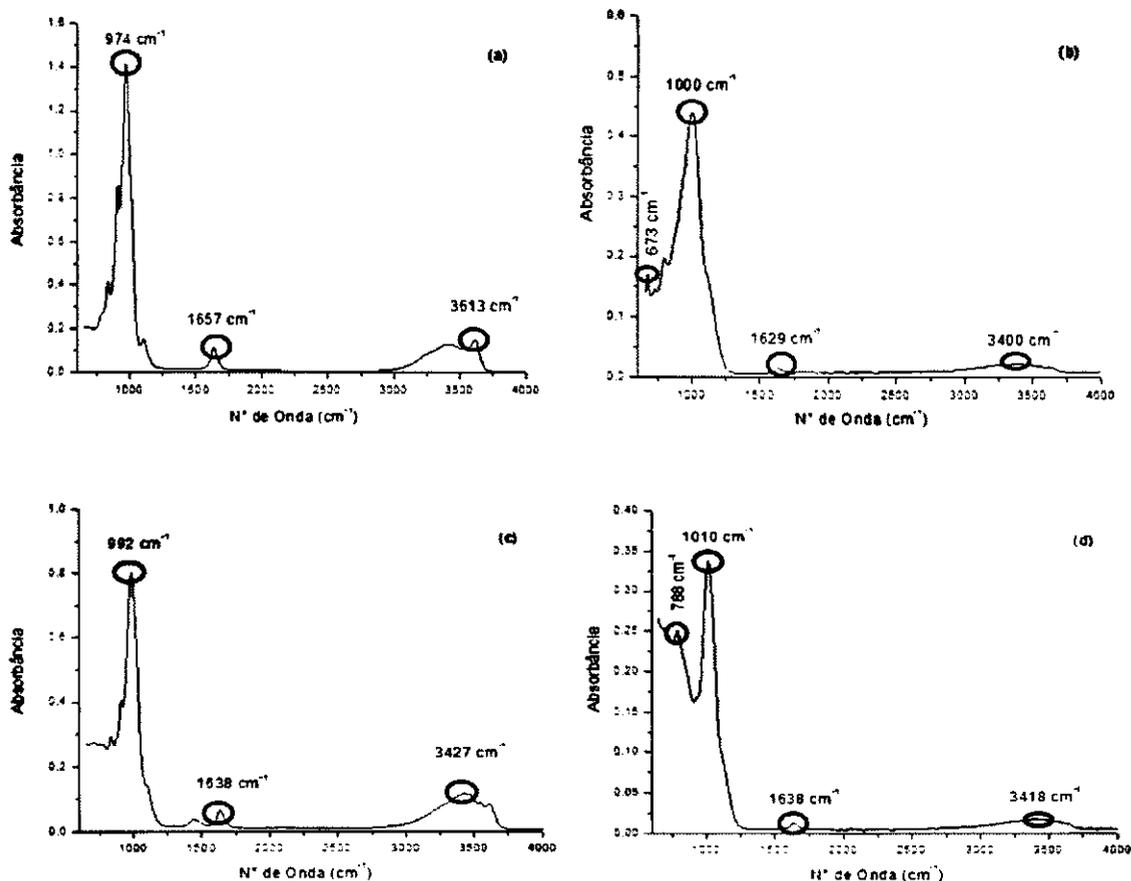
O ouro (Au) presente nas amostras é proveniente da atomização, com ouro, que as amostras foram submetidas, antes da análise.

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

As bandas espectroscópicas por transformada de Fourier na região do infravermelho da argila Bentogel – J nas formas: natural (BN), natural impregnada (BI), pilarizada (BP) e pilarizada impregnada (BPI) podem ser observadas através da Figura 16 (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

Os espectros na região do infravermelho observados na Figura 16 (a), (b), (c) e (d) apresentaram bandas referente às ligações O-H, Si-O, Al-O e ligações referente à água adsorvida que correspondem à amostra de argila bentonítica. No entanto, as bandas das ligações Al – O estão sobreposta nas ligações Si-O. Estes resultados encontram suporte em estudos realizados por Silva (2008) que avaliou uma argila bentonítica e também encontrou bandas de ligações do grupo O - H, Si - O, Si - O - Al e Mg - Al - OH.

Figura 16: FTIR das argilas: (a) BN, (b) BI, (c) BP e (d) BPI.



Analisando as Figuras 16 (b) e (d) observa-se que houve o aparecimento das bandas referente às ligações Mo-O fato ocorrido devido essas amostras terem sido tratadas com óxido de molibdênio.

Pode-se observar através da Tabela 5, as bandas referente das vibrações das moléculas da argila em estudo. Podendo ser visualizadas através dos comprimentos de onda as ligações referentes às bandas de absorções da argila Bentogel – J na forma: natura (BN), impregnada (BI), pilarizada (BP) e pilarizada impregnada (BPI).

Tabela 5: FTIR das argilas: (BN), (BI), (BP) e (BPI).

Ligações	N° de Ondas (cm ⁻¹)			
	BN	BI	BP	BPI
O-H	3613	3400	3427	3418
Água adsorvida	1657	1629	1638	1638
Si-O e/ou Al-O	974	1000	992	1010
Mo-O	-	673	-	788

Analisando todos os espectros através da Tabela 5, foi possível verificar que todas as amostras possuem perfil de bandas similares, apresentando-se praticamente dentro das mesmas faixas de comprimento de onda, pois referem - se ao mesmo tipo de argila.

O aparecimento das bandas referentes à ligação Mo-O referente as amostras que foram tratadas quimicamente através do processo de impregnação utilizando o trióxido de molibdênio pode ser visualizado através da Figura 16 (b) e (d), assim como também através da Tabela 5.

4.2 ETAPA 2 - CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS E DOS BIODIESEIS

4.2.1 Viscosidade Cinemática

Através da Tabela 6, pode ser observada a redução da viscosidade cinemática dos biodieseis obtidos utilizando como catalisador a argila Bentogel – J nas formas: natural (BN), natural impregnada (BI), pilarizada (BP) e pilarizada impregnada (BPI) nos sistemas S₁ e S₂.

Tabela 6: Viscosidade cinemática utilizando os sistemas S₁ e S₂.

Amostra	Sistema S ₁				Sistema S ₂			
	Viscosidade do óleo de soja (mm ² /s)	Redução da viscosidade (%)	Viscosidade do óleo de algodão (mm ² /s)	Redução da viscosidade (%)	Viscosidade do óleo de soja (mm ² /s)	Redução da viscosidade (%)	Viscosidade do óleo de algodão (mm ² /s)	Redução da viscosidade (%)
Óleo	34,28	-	36,13	-	34,28	-	36,13	-
Branco	30,09	12,22	32,75	9,35	29,98	12,52	32,33	10,51
BN	29,74	13,24	31,63	12,45	29,27	14,62	31,80	11,98
BI	18,17	46,99	26,72	26,04	17,72	48,30	19,54	45,91
BP	25,52	25,53	31,97	11,51	24,29	29,14	30,93	14,38
BPI	17,03	50,32	26,57	26,46	16,68	51,34	18,47	48,93

Analisando os valores de viscosidade cinemática (Tabela 6) do óleo de soja e algodão pode-se observar que o tipo de óleo influencia na reação de transesterificação e conseqüentemente na redução de viscosidade. Para este trabalho verificou-se que para todas as amostras em estudo as maiores reduções de viscosidade foram encontradas para o óleo de soja. o óleo de soja demonstrou melhor eficiência devido provavelmente possuir uma menor viscosidade cinemática, este fato facilitará a ocorrência da reação de transesterificação possibilitando a formação de um maior teor de ésteres. Resultados similares foram também encontrados por (ALVES, 2012). Estes

valores estão coerentes com valores encontrados por Machado (2003) onde obteve valores do óleo de soja e algodão entre 35 mm²/s e 38 mm²/s, respectivamente, a 40°C. Nesta pesquisa, a viscosidade para o óleo de soja e algodão foi de 34,28 mm²/s e 36,13 mm²/s, respectivamente, medida a 40 °C.

Com relação aos 2 sistemas (S₁ e S₂) utilizados nessa pesquisa verificou-se que, ambos podem ser utilizados para obtenção do biodiesel, porém o sistema S₂ apresentou resultados mais significativos em relação a redução de viscosidade, quando comparado ao sistema S₁ devido provavelmente a este possuir pressão controlada e agitação magnética. Silva (2008) obteve resultados significativos quando utilizou argilas como catalisadores para produção de biodiesel em um reator que possuía pressão e agitação magnética controladas (PARR 4842).

O catalisador utilizado é um fator que influencia significativamente na reação de transesterificação. Para este estudo percebeu-se que:

- O produto obtido, utilizando a argila na forma natural (BN) como catalisador, apresentou uma pequena redução da sua viscosidade quando comparada as argilas que sofreram tratamentos químicos (BI, BP, BPI). A literatura (MOURA, 2012b) relata que geralmente os materiais argilosos naturais utilizados na catálise não apresentam propriedades catalíticas significativas, mas quando são submetidas a tratamentos químicos ou físicos produzem catalisadores com elevada acidez e alta área superficial.
- O processo de impregnação com o MoO₃ (BI) em argilas realmente potencializam as suas propriedades catalíticas, pois houve um aumento da redução da viscosidade de aproximadamente 3 vezes mais para a amostra tratada com o metal (BI) independente do tipo de óleo e sistemas utilizados. A redução de viscosidade que foi de 13,24 % para a amostra BN passando para 46,99 % utilizando a argila impregnada (BI) para o biodiesel sintetizado com óleo de soja no sistema S₁. Neste mesmo sistema, a redução de viscosidade do biodiesel utilizando o óleo de algodão passou de 12,45 % para a amostra BN a 26,04 % para a amostra BI. Produzindo eficiência na redução de viscosidade utilizando a argila quimicamente tratada como catalisador.

- O processo de pilarização das argilas influencia na redução de viscosidade dos produtos obtidos, pois houve uma redução de viscosidade quando comparada com a viscosidade dos óleos vegetais. Esta redução foi de 25,53 % para o óleo de soja e 11,51 % para o óleo algodão utilizando o sistema S₁ e de 29,14 % para o óleo soja e 14,38 % para o óleo algodão, a utilizar o sistema S₂. Já foi diagnosticado por Pergher e Sprung (2005) que o processo de pilarização das argilas modifica a acidez do material e que esta acidez gerada poderá influenciar na redução de viscosidade dos produtos obtidos.
- O processo de pilarização seguido do processo de impregnação com MoO₃ sobre a argila bentonítica (BPI) contribuíram para a redução de viscosidade dos produtos. Foi observado uma redução de viscosidade utilizando o óleo de soja de 50,32 % para o BPI comparada com o BI que reduziu em 46,99 %, no sistema S₁. Para o óleo de algodão foi obtido uma redução de 26,46 % para o BPI comparada com o BI que reduziu em 26,04 %, no sistema S₁. A redução de viscosidade do biodiesel utilizando o sistema S₂ apresentou maiores valores comparado com o sistema S₁. No sistema S₂, o biodiesel sintetizado a partir do óleo de soja apresentou uma redução de viscosidade de 51,34 % utilizando o BPI como catalisador comparada com o BI que obteve uma redução de 48,30 %. O biodiesel obtido a partir do óleo de algodão apresentou uma redução na viscosidade de 48,93 % para o BPI comparado ao BI que reduziu em 45,91 %. Este aumento da redução de viscosidade poderá ser atribuído ao fato do processo de pilarização gerar acidez no material e um aumento do espaçamento basal, o qual facilitará a entrada da molécula do triacilglicerídeo. Destaca-se que o processo de impregnação promove também aumento de acidez no meio reacional. Este catalisador apresentou menor agregado de partículas verificado pelo MEV (Figura 14b), contribuindo provavelmente para uma maior superfície de contato.

Mesmo havendo uma melhoria das propriedades catalíticas para as amostras que foram tratadas quimicamente (pilarizada e impregnada) visualizadas através da redução de viscosidade, verifica-se que estas ainda não se encontram dentro do padrão estabelecido pela Agência Nacional de

Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que estabelece o valor da viscosidade cinemática entre 3,0 – 6,0 mm²/s.

Silva (2008) realizou estudos utilizando argila bentonítica acidificada para produção de biodiesel obtendo uma redução da viscosidade em torno de 37,10% utilizando óleo de soja. Logo, comparando os resultados de Silva com os obtidos nessa dissertação percebe-se que foi possível conseguir através de tratamentos químicos (pilarização e impregnação) obter catalisadores argilosos que apresentaram maior eficiência na síntese do biodiesel.

Conseguiu-se uma redução de viscosidade do óleo vegetal de aproximadamente 50 % podendo concluir que a partir da redução de viscosidade provavelmente obteve uma conversão de óleo vegetal em biodiesel.

Além da avaliação da redução de viscosidade, faz necessário confrontar a conversão em éster. Esta conversão poderá ser acompanhada através da análise dos resultados por cromatografia gasosa.

4.2.2 Cromatografia Gasosa

Para identificar a conversão do óleo em teores de ésteres foram analisadas por cromatografia gasosa apenas os produtos obtidos utilizando argilas Bentogel – J natural impregnada (BI) e pilarizada impregnada (BPI) como catalisadores, pois estes apresentaram as maiores reduções de viscosidade.

Na Tabela 7, estão apresentadas as porcentagens das conversões dos óleos vegetais (soja e algodão) em função do teor de éster dos biodieseis sintetizados com argila Bentogel – J natural impregnada e pilarizada impregnada como catalisador nos sistemas S₁ e S₂.

Tabela 7: Teor de ésteres etílicos dos biodieseis.

Catalisador	Conversão do óleo em éster (%)			
	Sistema S ₁		Sistema S ₂	
	Óleo de soja	Óleo de algodão	Óleo de soja	Óleo de algodão
BI	36,72	14,76	47,86	43,13
BPI	53,69	31,92	54,80	53,57

Pode-se observar através da Tabela 7 que os dois catalisadores (BI e BPI) foram eficientes ao auxiliarem nas conversões do óleo vegetal em éster (biodiesel). Esse resultado corrobora com os teores de redução de viscosidade demonstrados anteriormente.

Os resultados das conversões em éster demonstraram que:

- Foi mais significativa ao utilizar o óleo de soja comparada com o óleo de algodão, independente do catalisador e do sistema reacional, podendo estar relacionado ao fato do óleo de soja apresentar menor viscosidade cinemática;
- Foi mais eficaz ao utilizar o sistema pressurizado (S_2) independente do tipo do catalisador e do óleo usado, comprovando que o sistema S_2 possui melhores condições de síntese com a pressão, a temperatura e a agitação controladas durante a reação de síntese;
- O catalisador BPI foi mais eficaz comparado com o BI, pois para as mesmas condições reacionais este apresentou maior conversão independente do óleo e do sistema utilizado. Para este catalisador foi obtido uma conversão de 54,80 % em éster etílico utilizando o óleo de soja e o sistema S_2 . O melhor desempenho deste catalisador poderá ser atribuído as propriedades físico-químicas comentadas nas discussões de viscosidade cinemática contidas no item 4.2.1.

Vale ressaltar, que mesmo com altas conversões, esse biodiesel ainda não está dentro das especificações exigidas pela ANP, conforme comentado neste texto, anteriormente.

Destaca-se ainda que para esse estudo foi utilizado um suporte catalítico relativamente barato (argila), vindo a ser competitivo com outros materiais que tenham apresentado melhores desempenho nas conversões, porém são mais caros. Logo, é viável a utilização de um material que obtenha as mesmas propriedades e conseqüentemente as mesmas funções de um de alto custo.

5.0 CONCLUSÕES

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

A argila Bentogel – J trata-se de uma argila bentonítica que apresenta a fase montmorilonita predominante.

A argila pilarizada foi obtida com êxito, conseguindo um aumento do espaçamento basal em relação a argila na sua forma natural.

O método de inserção do MoO_3 por impregnação foi eficiente.

O óleo de soja como matéria prima para reação de transesterificação foi mais eficaz comparada com o óleo de algodão.

As reações conduzidas sob pressão, agitação e temperatura controladas influenciaram na redução de viscosidade e no aumento de conversão, característica estas apresentadas no sistema S_2 .

A argila na forma natural não demonstrou atividade catalítica satisfatória para a obtenção de biodiesel, pois esta quando utilizada como catalisador não obteve redução de viscosidade significativa quando comparada a viscosidade do óleo vegetal.

O processo de pilarização seguido da impregnação com MoO_3 sobre a argila bentonítica contribuíram para o aumento da redução de viscosidade e da conversão do óleo em éster.

6.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para realização de trabalhos futuros sugere-se:

- Aperfeiçoar os processos pilarização e impregnação das argilas através um planejamento experimental.
- Aperfeiçoar o processo de síntese do biodiesel utilizando a ferramenta de planejamento experimental.
- Utilizar outros tipos de metais para impregnar a argila visando aumentar a eficácia na obtenção do biodiesel.
- Utilizar o processo de esterificação utilizando argilas quimicamente tratadas.
- Realizar o teste de lixiviação nos materiais argilosos para investigar se possivelmente estaria gerando espécies solúveis na reação levando o processo catalítico por rota homogênea.
- Avaliar a reutilização do catalisador.

7.0 REFERÊNCIAS

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

ALVES, F. Q. Avaliação das argilas bentoníticas natural e pilarizada como catalisadores visando à síntese de biodiesel. Monografia (Graduação em Engenharia de Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande. 2012.

AMARAL, R. L.; SILVA, D. D. C.; CARVALHO, M. N.; MOTTA SOBRINHO, M. A. Remoção de Orgânicos Utilizando argilas modificadas. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. Uberlândia – MG. 2009.

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

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

BERTELLA, F.; LOPES, C. W.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Pilarização de uma argila bentonita utilizando acetona como agente expensor. *Perspectiva, Erechim*, v.35, n° 131, p. 7-16, setembro. 2011.

BERTELLA, F.; ACORSI, M.; BIESEKI, L.; SCHERER, R. P.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C.; LENGELER, H. C. M. Pilarização de uma argila bentonita com polihidroxicações de Alumínio. XVI Encontro de Química da Região Sul, Blumenau - SC. 2008.

BIODIESELBR. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com>. Acessado em: 24 de abril de 2012.

BIOLOGO. Disponível em: <http://www.biologo.com.br/artigos/biodiesel.html>.
Acessado em: junho 2012

BUENO, L. S. R. Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Pontifícia Universidade do Paraná, Curitiba. 2007.

CAMPOS, Shirley. Disponível em: <http://www.drashirleydecampos.com.br/noticias/20261,2010>.

CAVALCANTE, T.; RIBEIRO, L. M. O.; ALMEIDA, R. M. R. G. Avaliação dos catalisadores químicos e enzimáticos no rendimento em biodiesel. 5º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Salvador-Ba. 2012.

CHE, M.; CLAUSE, O.; MARCILLY, C. Supported catalysis. In: ERL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. Preparation of solid catalyst, 1ª ed. Weinheim: Wiley-VCH, 650p.1999.

COLOMBO, K.; PEYERL, L.; ENDER, L.; RIVA, D.; SIMIONATTO, E. L.; BARROS, A. A. C. Avaliação da reação de transesterificação de óleo de soja por catalise heterogênea. 5º Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Salvador-Ba. 2012.

CONAB (Companhia nacional de abastecimento). Acompanhamento da safra brasileira. Grãos. Safra 2011/2012. Abril/2012. Disponível em: http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/12_04_11_15_04_18_bol_etim_abril_2012.pdf. Acessado em: junho 2012.

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

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Gulf Publishing Company, Houston, 5 Ed., Houston. 1988.

DAVID, D. W.; ROCHOW, T. G.; ROWE, F. G.; FULLER, M. L.; KERR, P. F.; HAMILTON, P. K. Electron micrographs of reference clay minerals. A. P. I. Proj.49. Columbia University. New York. 1950.

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

DEMIRBAS, A. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical methanol transesterification methods. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 31, n. 5-6, p. 466-487, 2005.

DIB, F. H. Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Ilha Solteira. 2010.

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

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

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

FERREIRA, A. B. H. Mini Aurélio século XXI: minidicionário da língua portuguesa. 4º ed. Rio de Janeiro. 2001.

FURIGO JR, A.; SALVADOR, A. A.; RIBAS, C.; MASO, L.; PALHAREZ, S. BIODIESEL: ASPECTOS GERAIS E PRODUÇÃO ENZIMÁTICA. Trabalhos de graduação. Florianópolis. 2009.

FUNDAÇÃO MERIDIONAL. Disponível em: www.fundacaomeridional.com.br. Acessado em: 26 de abril de 2012.

GALLINA, A. L.; FOLQUENIN, E. K. F.; BANCZEK, E. P.; CUNHA, M. T.; BORGES, C. P. F. Obtenção e Caracterização Físico-química do Biodiesel B100 e de Misturas Biodiesel/Diesel. *Revista Ciências Exatas e Naturais*, V.13, n. 2, Jul/Dez. 2011.

GHASSAN, T. A.; MOHAMAD I. AL-WIDYAN, B.; ALI O, A. Combustion performance and emissions of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Applied Thermal Engineering*, v. 23, n. 3, p. 285-293. 2003.

GOERING, C. E.; FRY, B. Engine durability screening test of a diesel oil/ soy oil/ alcohol microemulsion fuel. *Journal of the american oil chemists' society*, v. 61, n. 10, p. 1627-1631. 1984.

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

GRIM, R. E. *Clay mineralogy*. 2.edição. New York: McGraw-Hill, 596p, 1968.

GRIM, R. E.; GUVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, v. 24.1978.

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

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

GUERRA, D. L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLD, C. Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba. *Eclética Química*. V. 32, n. 4. 2007.

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

KNOTHE, G. K. J.; GERPEN, J. V.; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*. Ed. Edgard Blucher, São Paulo. 2006.