



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE
BIODISEL A PARTIR DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS NATURAIS**

Poliana Rodrigues de Almeida

**Belo Horizonte-MG
2010**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DE
BIODISEL A PARTIR DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS NATURAIS**

Poliana Rodrigues de Almeida

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Claudinei Rezende Calado (orientador)

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia

Prof^a. Msc. Andréa Carla Madeira Teixeira

Monografia apresentada em 8 de julho de 2010

**Belo Horizonte-MG
2010**

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus colegas do Laboratório de Pesquisa do CEFET-MG pela ajuda e, principalmente, pelos momentos engraçados que muito contribuíram para amenizar os momentos de estresse.

Ao professor Marcelo Viana, pela compreensão, interesse e por providenciar as análises de difração de raios X.

Aos colegas da Illus pela ajuda, compreensão e permissões para ausentar-me do estágio durante a pesquisa.

Sou especialmente grata ao meu orientador, Claudinei Rezende Calado, que aprendi a respeitar e admirar a cada dia e que, durante esses anos, muito contribuiu para meu amadurecimento científico e pessoal. Agradeço pela boa vontade e esclarecimentos durante o trabalho e todo o curso.

Aos meus pais, Albertino e Neuza, por me darem forças nos momentos de dúvida e cansaço. Por me ensinarem a viver com dignidade e a ter responsabilidade.

A Deus, por ter me dado o dom da vida e provar seu amor por mim em todos os momentos.

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 - Oferta de energia primária no Brasil em 2004 (GOLDEMBERG, 2009)	3
Figura 2 - Esquema da transesterificação de um triglicerídeo genérico com metanol	6
Figura 3 - Reação de formação da emulsão (SERIO, 2008).	7
Figura 4 - Reação de formação do biodiesel via catálise básica.	7
Figura 5 - Estrutura da montmorilonita (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009)	13
Figura 6 - Estrutura montada para a modificação química das argilas	21
Figura 7 - Montagem de filtração a vácuo	22
Figura 8 - Reação de neutralização do biftalato de potássio pelo hidróxido de sódio (LÔBO, 2009).	24
Figura 9 - Difração de raios X em um cristal (SKOOG, 2002)	28
Figura 10 - Teor de acidez das argilas modificadas em função do tempo de reação em horas.....	31
Figura 11 - TG e DTA da Argel Natural.	32
Figura 12 - TG e DTA da Argel (a) ácida 1, (b) ácida 2, (c) ácida 3 e (d) ácida 4.	33
Figura 13 - TG e DTA da Argel (a) básica 1 e (b) básica 2.	34
Figura 14 - TG e DTA da Brasgel.	35
Figura 15 - TG e DTA da Brasgel (a) ácida 1, (b) ácida 2, (c) ácida 3 e (d) ácida 4.	36
Figura 16 - TG e DTA da Brasgel (a) básica 1 e (b) básica 2.	37
Figura 17 - Difração de Raios X das Amostras de Argel ácidas com aplicação de Smoothing.	39
Figura 18 - Difração de Raios X das Amostras de Argel básicas com aplicação de Smoothing.	40
Figura 19 - Difração de Raios X das Amostras de Brasgel ácidas.	43
Figura 20 - Difração de Raios X das Amostras de Brasgel básicas.	44
Figura 21 - Montagem para a rota que emprega refluxo.	47
Figura 22 - Reator de aço inoxidável.	48
Figura 23 - Desenvolvimento em Cromatografia de Camada Delgada (CCD).	50

Figura 24 - Placa de CCD. (a) Comportamento do óleo virgem, (b) biodiesel produzido utilizando CaO como catalisador, (c) produto da síntese sob refluxo utilizando a Argel ácida 1 e (d) Brasgel ácida 1.54

Figura 25 - Placa de CCD. Comportamento do óleo virgem (a) e do produto da síntese em banho de óleo utilizando a Argel ácida 2 e (b) Argel básica 1 e (c).....56

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1 - Especificações do biodiesel	14
Tabela 2 - Plantas oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel.....	16
Tabela 3 - Características da argila Argel.	18
Tabela 4 - Características da argila Brasgel.	19
Tabela 5 - Relação entre o tempo de modificação ácida e as amostras de argila.....	20
Tabela 6 - Relação entre o tempo de modificação básica e as amostras de argila.....	22
Tabela 7 - Teor de acidez das argilas modificadas com ácido clorídrico.	30
Tabela 8 - Dados de intensidade e posição (2θ) dos picos para as amostras de Argel.	41
Tabela 9 - Dados de intensidade e posição (2θ) dos picos para as amostras de Brasgel.	45
Tabela 10 - Massas de catalisador e tempos de reação para a produção de biodiesel.	47
Tabela 11 - Massas de catalisador e tempos de reação para a produção de biodiesel em reator.	48
Tabela 12 - Massas de catalisador e tempos de reação para a produção de biodiesel em reator sob banho de óleo.	49
Tabela 13 - Valores de RF para os produtos obtidos a partir do refluxo.	54
Tabela 14 - Valores de RF para os produtos obtidos a partir do reator aquecido diretamente sobre a chapa aquecedora.	55
Tabela 15 - Valores de RF dos produtos obtidos a partir do reator em banho de óleo.	57

Lista de Abreviaturas

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
DOU	Diário Oficial da União
IFP	Instituto Frances do Petróleo
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
CEN	Comité Européen de Normalisation
AGLs	Ácidos Graxos Livres
TG	Termogravimetria
DRX	Difração de Raios X
CCD	Cromatografia de Camada Delgada

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.	Biodiesel	3
2.2.	Produção	5
2.3.	Catálise Heterogênea	9
2.4.	Argilominerais como catalisadores	11
2.5.	Biodiesel e a ANP	13
3.	PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS	17
3.1.	Preparo dos catalisadores.....	17
3.1.1.	<i>Características físico-químicas das amostras de argila.....</i>	18
3.1.2.	<i>Procedimento experimental – Ativação ácida</i>	20
3.1.3.	<i>Procedimento experimental – Ativação básica.....</i>	22
3.1.4.	<i>Procedimento experimental – Preparo do óxido de cálcio</i>	23
3.2.	Metodologia e técnicas empregadas na caracterização das argilas ativadas	23
3.2.1.	<i>Padronização da solução de hidróxido de sódio:</i>	24
3.2.2.	<i>Padronização da solução de ácido clorídrico:</i>	25
3.2.3.	<i>Determinação do teor de acidez:</i>	25
3.2.4.	<i>Análise Termogravimétrica (TG):.....</i>	26
3.2.5.	<i>Análise por difração de raios X:.....</i>	27
4.3	Caracterização das argilas modificadas	29
4.3.1	<i>Determinação do teor de acidez:.....</i>	29
4.3.2	<i>Análise Termogravimétrica (TG):</i>	32
4.3.3	<i>Análise por difração de raios X.....</i>	37
4.	PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	46
4.1.	Rotas sintéticas	46
4.1.1.	<i>Rota 1: Produção por refluxo</i>	46

4.1.2.	<i>Rota 2: Produção em reator</i>	48
4.1.2.1.	<i>Aquecimento em chapa aquecedora</i>	48
4.1.2.2.	<i>Aquecimento em banho de óleo</i>	49
4.2.	Cromatografia de camada delgada	49
4.2.1.	<i>Condições experimentais</i>	50
4.3.	Resultados experimentais	51
4.3.1.	<i>Rotas sintéticas:</i>	51
4.3.1.1.	<i>Rota 1: Produção por refluxo</i>	51
4.3.1.2.	<i>Rota 2: Produção em reator</i>	52
4.3.1.2.1.	<i>Aquecimento em chapa aquecedora</i>	52
4.3.1.2.2.	<i>Aquecimento em banho de óleo</i>	52
4.3.2.	<i>Cromatografia de camada delgada</i>	53
5.	CONCLUSÃO	58
6.	REFERÊNCIAS:	59

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) e seus derivados permitiram importantes avanços industriais no século XX e ainda são amplamente utilizados no século XXI, mas estas formas de geração de energia são limitadas por não serem provenientes de fontes renováveis (FERRARI, 2005, GOLDEMBERG, 2009). Na intenção de encontrar um combustível alternativo aos derivados de petróleo estuda-se a possibilidade da utilização de óleos vegetais como fonte de energia nos motores movidos a diesel. Todavia, pelo fato destes óleos serem muito viscosos, eles não podem ser diretamente empregados nesses motores. Sabe-se até o momento que a transesterificação de óleos vegetais melhora o desempenho destes e tem sido uma alternativa à substituição ao diesel de petróleo (FROEHNER e LEITHOLD, 2007). Ao produto desta transesterificação dá-se o nome de biodiesel.

Obtido de fontes renováveis, o biodiesel é ecologicamente sustentável (MARCHETTI, 2008), já que sua queima emite baixas concentrações de compostos sulfurosos, menos hidrocarbonetos, monóxidos e dióxidos de carbono e é pouco tóxico quando comparado ao diesel de petróleo (BASHA, 2009). O biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com o óleo diesel em qualquer proporção sem a necessidade de adaptações no motor. Além das suas características ecológicas e mecânicas, o biocombustível em questão ainda contribui para a geração de emprego no setor primário (CORTELETI, 2009).

O biodiesel pode ser obtido por meio da transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (JÚNIOR, 2006). A reação pode ser catalisada por via ácida ou básica, mas catalisadores ácidos, como por exemplo, o ácido sulfúrico, a realiza lentamente, entretanto são indicados quando o óleo tem elevados teores de ácidos graxos livres ou água. Sendo assim, catalisadores básicos (normalmente hidróxidos de metais alcalinos) são preferidos para esta função (HAMEED, 2009). Apesar dos catalisadores básicos promoverem alta

taxa de conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos ou etílicos, este processo possui uma série de inconvenientes: difícil recuperação da glicerina, o catalisador deve ser removido do produto, os resíduos alcalinos na água requerem tratamento e ácidos graxos livres e água interferem na reação, esta última gerando produtos de saponificação (HAMEED, 2009). Alguns impasses na produção do biodiesel são torná-lo economicamente competitivo, já que o custo das oleaginosas e do processo de produção é alto (DABDOUB, 2009). Visando solucionar estes problemas, estuda-se a possibilidade de produção do biocombustível via catálise heterogênea, pois o catalisador sólido pode ser facilmente removido do meio, as condições de reação são brandas (SERIO, 2008), proporciona maior qualidade de ésteres e glicerol, que são mais facilmente separadas, e não há necessidade de operações caras de refinação (LINGFENG, 2007). Outra grande vantagem é que a catálise heterogênea elimina a possibilidade de formação de sabão (DABDOUB, 2009).

O presente trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade de produção de biodiesel a partir de argilominerais empregados como catalisadores heterogêneos. Neste trabalho foi estudada a possibilidade do emprego dessas argilas quimicamente modificadas. Paralelamente, será produzido, sob as mesmas condições, biodiesel por meio de outro catalisador (CaO) para fins de observação da funcionalidade da rota empregada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biodiesel

A produção de energia no século 20 foi dominada por combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás) que representavam ainda no início do século XXI (Figura 1), cerca de 80% de toda a energia produzida no mundo (GOLDEMBERG, 2009). Essas fontes são limitadas e com previsão de esgotamento no futuro, portanto, a busca por fontes alternativas de energia é de suma importância (FERRARI, 2005).

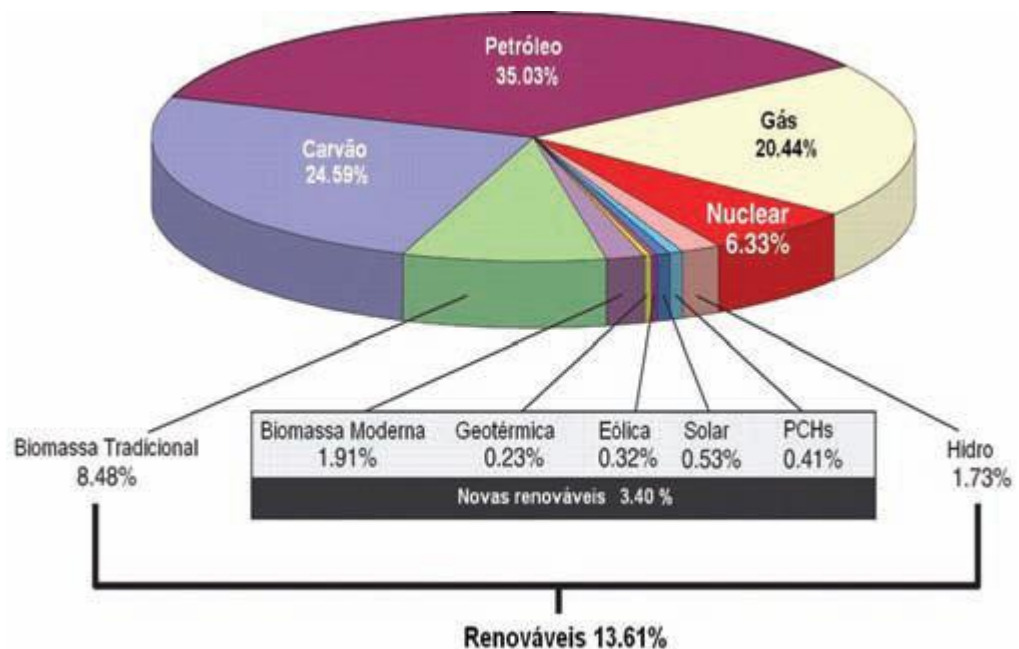


Figura 1 - Oferta de energia primária no Brasil em 2004 (GOLDEMBERG, 2009)

A possibilidade de utilização de óleos vegetais puros ou derivados destes, como combustível de motores do ciclo diesel, é conhecida desde a fase inicial de desenvolvimento do motor, havendo registros de utilização de óleo de amendoim em experimentos realizados pelo Dr. Rudolf Diesel no ano de 1911 (JÚNIOR, 2006). Foi constatado, porém, que a aplicação direta dos óleos vegetais nos motores é limitada por algumas propriedades físicas dos mesmos, principalmente sua alta viscosidade, sua baixa volatilidade e seu caráter poliinsaturado, que implicam em alguns problemas nos motores, bem como em uma combustão incompleta, formação de depósitos de

carbono nos sistemas de injeção, diminuição da eficiência de lubrificação, obstrução nos filtros de óleo e sistemas de injeção, comprometimento da durabilidade do motor e emissão de acroleína (substância altamente tóxica e cancerígena) formada pela decomposição térmica do glicerol (RINALDI, 2007). Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, micro-emulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (FERRARI, 2005). Além disso, o biodiesel pode ser utilizado nos motores a diesel sem modificações no mesmo (LINGFENG, 2007)

A Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), conforme a Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, e pela Resolução de Diretoria nº 447, de 2 de setembro de 2003, define o "biodiesel como um combustível renovável, produzido por meio de óleos de origem vegetal ou animal e álcool, a ser utilizado em mesclas com o óleo diesel". De outra forma, se diz que é uma mistura de monoésteres de ácidos graxos de cadeia linear (JÚNIOR, 2006). Como combustível o biodiesel possui algumas características que representam vantagem sobre os combustíveis derivados do petróleo, tais como, virtualmente livre de enxofre e de compostos aromáticos; alto número de cetano; teor médio de oxigênio; maior ponto de fulgor; menor emissão de partículas, hidrocarbonetos, CO e CO₂; caráter não tóxico e biodegradável, além de ser proveniente de fontes renováveis (FERRARI, 2005).

O biodiesel é perfeitamente miscível ao óleo diesel, podendo ser utilizado puro ou em misturas sem que qualquer adaptação nos motores seja necessária. As misturas binárias de biodiesel e óleo diesel são designadas pela abreviação BX, onde X é a porcentagem de biodiesel adicionada à mistura. O programa do governo federal estabelece a mistura do óleo vegetal ao derivado de petróleo de forma gradativa. Começou com uma participação de 2% e a meta era chegar a 2010 com 3%, mas essa meta já foi superada (CORTELETI, 2009). 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), publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 26 de outubro de 2009. A experiência de utilização do biodiesel no mercado de combustíveis tem se dado em quatro níveis de concentração: Puro (B100); misturas (B20 – B30); aditivo (B5); aditivo de lubricidade (B2). 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.

Os óleos vegetais mais comuns, cuja matéria prima é abundante no Brasil, são: soja, milho, amendoim, algodão, babaçu e palma. A soja, considerada a rainha das leguminosas, dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa (FERRARI, 2005). Deseja-se estimular a produção de biodiesel a partir de outras oleaginosas para que a sua produção não dependa de um só produto, em razão das oscilações de preço de uma *commodity* como a soja (CORTELETI, 2009).

Além de ser um combustível “limpo”, a produção industrial do biodiesel e o cultivo de matérias primas ajudam a criar milhares de empregos na agricultura familiar, estimulando a inclusão social, principalmente nas regiões Norte, Nordeste e Semi-árido brasileiro. Minas Gerais é umas das pioneiras na produção do biodiesel, pois possui uma grande área agricultável, variedades de oleaginosas que poderiam ocupar áreas de cerrado e localização estratégica (CORTELETI, 2009).

2.2. Produção

O biodiesel pode ser obtido por meio da transesterificação (uma reação orgânica na qual um éster é transformado em outro pela troca dos grupos alcóxidos) dos triglicerídeos de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal com um monoálcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 2). Existem três caminhos básicos para a produção de biodiesel a partir de óleos e gorduras:

- Transesterificação de óleo neutro catalisada por álcali (base)

- Transesterificação do óleo bruto sob catálise ácida
- Conversão do óleo em ácidos graxos, seguida da esterificação sob catálise ácida.

O primeiro caminho é o mais empregado por razões econômicas, das quais se podem destacar o rendimento, condições mais suaves de pressão e temperatura e não exigência de construção de equipamentos com materiais especiais (aço inox).

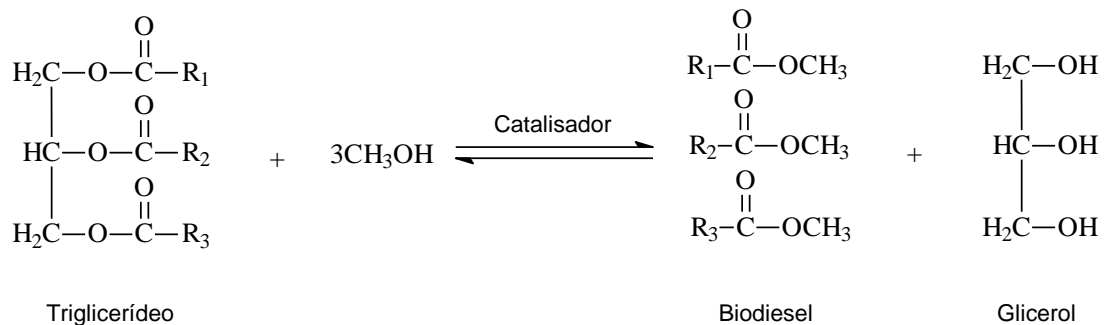


Figura 2 - Esquema da transesterificação de um triglicerídeo genérico com metanol

A completa conversão dos triglicerídeos envolve três reações consecutivas com monoglicerídeos e diglicerídeos como intermediários. Após o processo de transesterificação, são formadas duas fases líquidas. A fase inferior consiste principalmente em glicerol (produto intermediário), catalisador e pode conter água e sabão (dos ácidos graxos livres no óleo). O glicerol como um subproduto da transesterificação da reação tem um número de aplicações em produtos farmacêuticos, cosméticos, alimentos, plásticos e industriais, mas requer amplo processo de lavagem e purificação para a remoção de compostos indesejados. A parte superior contém principalmente ésteres metílicos, que, após a remoção de um excesso de metanol e lavagem com água é utilizada como biodiesel (LINGFENG, 2007).

Os catalisadores homogêneos alcalinos não podem ser utilizados diretamente na transesterificação de óleos devido ao elevado teor de ácidos graxos livres. Para o uso desses catalisadores, o teor de ácidos graxos livres deve ser menor que 0,5% (m m^{-1}) para evitar a formação de sabão, como mostrado na figura 3. A formação de sabão causa danos à produção de biodiesel durante a separação dos produtos devido à formação de emulsão, como mostrado na figura 3 (SERIO, 2008).

base de petróleo. Existem dois fatores principais que afetam financeiramente a do biodiesel: o custo das matérias-primas e os custos de processamento. A utilização de catalisadores heterogêneos pode ser uma solução atrativa para este problema, pois catalisadores heterogêneos podem ser separados mais facilmente dos produtos da reação (SERIO, 2008).

A princípio, a transesterificação é uma reação reversível, o glicerol formado é praticamente imiscível no biodiesel, reduzindo fortemente a extensão da reação reversa. A imiscibilidade do glicerol no biodiesel é um fator que favorece o rendimento da reação, entretanto, a possibilidade de formação de emulsões estáveis, em certos casos, pode exigir um longo período de repouso para separação das fases de biodiesel e glicerol (RINALDI, 2007).

De uma forma geral, pode-se afirmar que ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal; porém, nem todo óleo pode ou deve ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades indesejadas que podem ser transferidas para o biocombustível, tornando-o inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel (CÂMARA, 2006). Uma propriedade indesejada é o alto índice de iodo, que torna o biodiesel mais susceptível à oxidação e inadequado para uso direto em motores do ciclo diesel; viscosidades muito altas também são tecnicamente indesejáveis; por exemplo, o óleo de mamona é muito viscoso ($\sim 239 \text{ mm}^2/\text{s}$) e, por consequência, produz ésteres de viscosidade ($\sim 14 \text{ mm}^2/\text{s}$) superior aos limites estabelecidos pela especificação do motor (CÂMARA, 2006).

Atualmente, o biodiesel já é produzido em grande quantidade e a sua produção continua crescendo. Dentre as espécies de plantas oleaginosas bem ou relativamente estudadas para a produção nacional de biodiesel, relacionam-se a soja, o girassol, a mamona, o milho, o pinhão-manso, o caroço de algodão, a canola, o babaçu, o buriti, o dendê, o amendoim, além de outras potencialmente viáveis (CÂMARA, 2006). A principal tecnologia utilizada na produção industrial é baseada na transesterificação de óleos refinados com metanol usando catalisadores homogêneos básicos (SERIO, 2008). O uso da catálise tradicional homogênea (com NaOH ou NaOCH_3) já

tem sido otimizada para a sua aplicação industrial. Existe na literatura o consenso de que a recuperação do catalisador homogêneo é muito complicada, resultando em perda desse material, sendo, portanto, descrita como uma séria desvantagem. Devido a isso, o desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel é, na atualidade, uma área de pesquisa muito ativa e dinâmica, tanto na área acadêmica como industrial (DABDOUB, 2009).

2.3. Catálise Heterogênea

Atenção especial tem sido dada a sistemas heterogêneos no intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do biodiesel e eliminar o que é descrito como as grandes desvantagens da catálise alcalina, cujas principais são: formação de produtos de saponificação, corrosão dos reatores pelo catalisador homogêneo básico e purificação do biodiesel. O uso de catalisadores sólidos (heterogêneos) recebe destaque especial, pois a recuperação do catalisador é mais simples a partir da mistura sólido-líquido (DABDOUB, 2009), proporciona maior qualidade de ésteres e glicerol, que são mais facilmente separadas, e não há necessidade de operações caras de refinação (LINGFENG, 2007). Outra grande vantagem é que a catálise heterogênea elimina a possibilidade de formação de sabão (DABDOUB, 2009).

Muitos catalisadores sólidos, básico ou ácidos, têm sido desenvolvidos para a produção de biodiesel. Catalisadores heterogêneos básicos apresentam taxas mais elevadas de reação, e diferentes tipos desses catalisadores têm sido estudados, incluindo zeólitas básicas, óxidos metálicos e carbonatos, hidrotalcitas, entre outros (GRANADOS, 2009). Estuda-se, ainda, a viabilidade do uso de resinas poliméricas de troca-iônica, membranas, complexos metálicos, metais ativos em suportes sólidos, enzimas do tipo lipases (DABDOUB, 2009). Particularmente, as zeólitas têm sido empregadas em diversos ramos tecnológicos, elas são usadas como adsorventes em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, em processos de remediação de solos e em aterros sanitários. Também são usadas para ajustar as propriedades reológicas de fluidos de

perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos e fármacos e como suporte para catalisadores.

Entre os óxidos metálicos, o que tem recebido mais atenção pelos pesquisadores é o CaO que tem mostrado uma alta atividade catalítica na reação de transesterificação. Entretanto, estuda-se a real natureza ou composição química do catalisador, uma vez que há a possibilidade do metanol utilizado no processo reagir na superfície do óxido de cálcio formando metóxido de cálcio que atuaria como o verdadeiro catalisador. O metóxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ tem mostrado uma alta atividade durante o reuso por vários ciclos reacionais (aproximadamente vinte). O rendimento da transesterificação do óleo de soja com metanol foi descrito como 98% após 2 h de reação e a uma temperatura reacional de 65°C (DABDOUB, 2009).

Na literatura podem ser encontrados diversos outros tipos de catalisadores heterogêneos que, em geral, podem ser classificados em três grandes grupos: catalisadores sólidos alcalinos, catalisadores sólidos ácidos e enzimas imobilizadas (DABDOUB, 2009).

Muitos catalisadores heterogêneos têm mostrado alta eficiência e atividade na reação de transesterificação e também na esterificação de ácidos graxos livres, porém sempre sob alta temperatura e pressão, além de longos tempos reacionais requeridos. Ainda pode ocorrer perda de eficiência do catalisador quando este é exposto ao ar atmosférico devido à quimissorção de dióxido de carbono e água nos sítios superficiais formando carbonatos e grupos hidroxila, respectivamente (GRANADOS, 2009). Estes problemas têm limitado muito a aplicação industrial dos mesmos, a despeito de simplificarem o processo de produção facilitando a separação do catalisador e as etapas de purificação.

Na busca pelo catalisador ideal podemos enumerar qualidades requeridas:

- O catalisador deverá realizar de preferência a transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e a esterificação de ácidos graxos livres, simultaneamente, possibilitando o uso de qualquer matéria lipídica sem a necessidade de refino ou pré-tratamento;
- Ser tolerante à presença de água e ácidos graxos livres;

- Atuar em temperaturas moderadas e de preferência à pressão atmosférica;
- Ser insolúvel no meio reacional, atuando de forma heterogênea, para facilitar a sua remoção e a purificação, tanto da fase glicerinosa quanto do biodiesel;
- Ser reutilizável mantendo a sua atividade e possibilitando o seu reuso ou recuperação por reativação;
- Apresentar alta eficiência e atividade;
- Não promover reações paralelas que resultem na formação de sabões ou outras substâncias, que não sejam os monoalquil ésteres e a glicerina.
- Não ter a sua atividade catalítica diminuída para poder ser reutilizado;
- Ser um produto de fácil obtenção comercial;
- Não apresentar barreiras econômicas intransponíveis;
- Promover reações rápidas permitindo sua utilização em regime contínuo.

Até o presente momento, existe na literatura a descrição de dois processos de produção de biodiesel já empregados na indústria: um deles utiliza óxido de zinco e alumínio, comercializado pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) e pela empresa Axens; o outro processo utiliza catalisador à base de nióbio (Nb_2O_5) (DABDOUB, 2009). Entretanto, pelo fato dos processos empregando os catalisadores descritos possuírem alto consumo energético (alta temperatura e alta pressão) e baixa atividade, não há uma utilização expressiva no mercado internacional.

2.4. Argilominerais como catalisadores

É conveniente diferenciar os termos argila e argilomineral antes de dar continuidade ao trabalho. Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (são filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes; a maioria dos

argilominerais, naturalmente, é constituída essencialmente por partículas (cristais) com algumas dimensões geralmente abaixo de 2µm. Os argilominerais são muitas vezes chamados "silicatos em camadas" ("layer silicates") e "filossilicatos"(COELHO e SANTOS, 2007).

O comportamento físico-químico dos minerais argilosos tem sido estudado devido a sua relação com adsorvente e/ou propriedades catalíticas. Este comportamento é governado pela extensão e natureza da superfície externa, que pode ser modificada por tratamentos químicos e térmicos, os quais aumentam a atividade catalítica e adsorvente de minerais argilosos, mas tratamentos muito fortes diminuem esta atividade. As argilas naturais possuem uma baixa capacidade para reações catalíticas em meios polares ou não-polares. As propriedades estruturais destes materiais podem ser modificadas por métodos de ativação para produzir catalisadores com alta acidez, alta área específica, alta porosidade e termicamente estáveis. A ativação ácida de minerais argilosos é um dos métodos propostos mais efetivos para produzir materiais ativos para adsorção e catálise. (RODRIGUES, 2006).

O interesse no uso de argilas vem ganhando força devido à busca por materiais que não agridem o meio ambiente quando descartados em abundância das reservas mundiais e ao seu baixo preço (NETO e NETO, 2009). Esses catalisadores apresentam características importantes, como facilidade na reutilização e recuperação, condições experimentais de operação brandas, ganhos em seletividade e conversão, entretanto necessitam de tratamento químico para melhorar suas características possibilitando seu uso na fabricação de diversos tipos de produtos (NETO e NETO, 2009).

A bentonita é uma argila constituída predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, que apresenta elevada área superficial específica e alta capacidade de troca catiônica. Este argilomineral é formado por lamelas paralelas, sendo que cada retículo elementar resulta da associação de duas lâminas de tetraedros (sílica) e uma lâmina de octaedros (gibbsita – hidróxido de alumínio), como mostrado na figura 5. A montmorilonita caracteriza-se por apresentar, dentro de sua estrutura cristalográfica, o alumínio substituído parcialmente por Mg^{+2} ou Fe^{+2} , principalmente. Esta substituição isomórfica origina um excesso de carga

negativa na superfície das unidades estruturais que são compensadas por cátions. Esses cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a este argilomineral a propriedade de troca catiônica, semelhante às zeólitas naturais (GUIMARÃES, 2005).

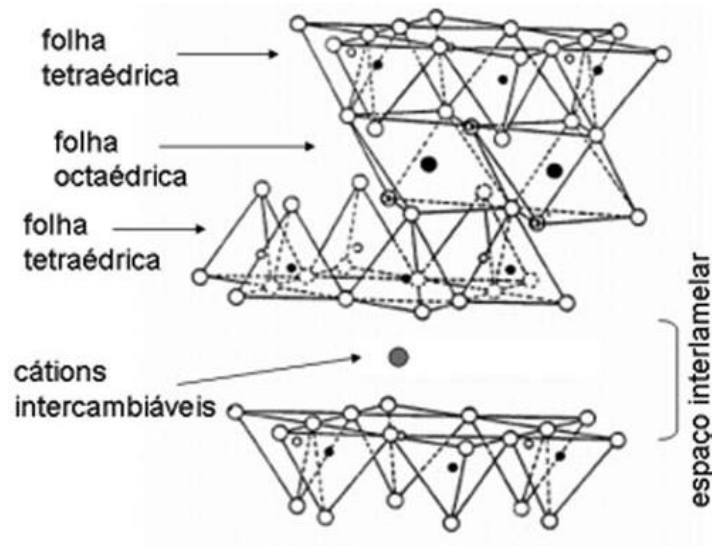


Figura 5 - Estrutura da montmorilonita (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2009)

2.5. Biodiesel e a ANP

Atualmente existem 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 14.086,03 m³/dia. Destas 64 plantas, 51 possuem Autorização para Comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a 12.991,83 m³/dia de capacidade autorizada para comercialização (NEVES, 2010).

A Lei nº 11.097, publicada em 13 de janeiro de 2005, introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira e ampliou a competência administrativa da ANP, que passou, desde então, a denominar-se Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação da citada lei, a ANP assumiu a atribuição de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel (BX). No desempenho dessa nova função, a ANP editou normas de especificação do biodiesel e das misturas BX, promoveu a adaptação das normas regulatórias

e realizou leilões para estimular a oferta do biocombustível para a mistura (ANP, 2010). A determinação das características do biodiesel é feita mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais "American Society for Testing and Materials" (ASTM), da "International Organization for Standardization" (ISO) e do "Comité Européen de Normalisation" (CEN). Estas normas diferem entre si apenas quanto ao tipo de análise instrumental aplicada. Os parâmetros analisados e as normas seguidas encontram-se expostas na tabela 1.

Tabela 1 - Especificações do biodiesel

Característica	Unidade	Limite	Método		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1)	-	-	-
Massa específica a 20°C	kg/m ³	850-900	7148 14065	1298 4052	3675 - 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	10441	445	3104
Teor de Água, máx. (2)	mg/kg	500	-	6304	12937
Contaminação Total, máx.	mg/kg	24	-	-	12662
Ponto de fulgor, mín. (3)	°C	100,0	14598	93	3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15342	-	14103
Resíduo de carbono	% massa	0,050	-	4530	-
Enxofre total, máx.	mg/kg	50	- -	5453	20846 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	14108 14109 14538
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	14538
Fósforo, máx.	mg/kg	10	15553	4951	14107
Corrosividade ao cobre, 3h a 50 °C, máx.	-	1	14359	130	2160
Número de Cetano (4)	-	Anotar	-	613 6890 (5)	5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	14747	6371	116

Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	14104
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15341 -	6584 -	14105 14106
Glicerol total, máx.	% massa	0,25	15344 -	6584 -	14105
Mono, di, triacilglicerol (4)	% massa	Anotar	15342 15344	6584	14105
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	14110
Índice de Iodo (4)	g/100g	Anotar	-	-	14111
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín. (2)	h	6	-	-	14112

Nota:

- (1) LII – Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio.
- (2) O limite indicado deve ser atendido na certificação do biodiesel pelo produtor ou importador.
- (3) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.
- (4) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados pelo produtor de biodiesel à ANP, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de matéria-prima, o produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de matérias-primas utilizadas.
- (5) Poderá ser utilizado como método alternativo o método ASTM D6890 para número de cetano.

Detentor de uma grande extensão territorial, o Brasil apresenta uma ampla diversidade de matérias-primas para a produção de biodiesel (Tabela 2). No entanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e socioambiental, passando inclusive por importantes aspectos agrônômicos, tais como:

- a) teor em óleos vegetais;
- b) produtividade agrícola (produção por unidade de área);
- c) equilíbrio agrônômico;
- d) atenção a diferentes sistemas de produção;
- e) ciclo cultural (sazonalidade);
- f) adaptação regional, que deve ser ampla para atender a diferentes condições edafoclimáticas;
- g) impacto sócio-ambiental do seu desenvolvimento.

Tabela 2 - Plantas oleaginosas disponíveis no território nacional para a produção de biodiesel

Região	Matérias primas disponíveis
Norte	Dendê, babaçu e soja
Nordeste	Babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco
Centro-oeste	Soja, mamona, algodão, girassol, dendê e gordura animal
Sudeste	Soja, mamona, algodão e girassol
Sul	Soja, milho, colza (canola), girassol e algodão

Avaliações dessa natureza são imprescindíveis para adequada análise do ciclo de vida do biodiesel, fato este de extrema importância para um país que pretende explorar o potencial energético de seus recursos naturais (biomassa) de forma comprovadamente sustentável (CÂMARA, 2006).

3. PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

3.1. Preparo dos catalisadores

Neste trabalho foi proposto a obtenção de biodiesel derivado do óleo de soja, empregando catalisadores modificados de argilominerais sob condições ácidas e básicas. Como reação de controle, foi também preparado um catalisador, o óxido de cálcio, já bem estudado na literatura e que apresenta atualmente a melhor taxa de conversão em condições experimentais menos rigorosas, com por exemplo, temperatura de reação da ordem de 60 a 75°C.

Para as reações de ativação sob condições ácidas e básicas foram empregadas duas amostras de argilas cedidas pelas empresas Bentonit União Nordeste.

Os catalisadores modificados foram caracterizados através das técnicas e métodos analíticos: dosagem de acidez, difração de raios X e termogravimetria.

A técnica de difração de raios X - método do pó - foi empregada na avaliação da formação dos compostos sintetizados. A técnica condutimétrica foi usada para caracterizar os compostos sintetizados como eletrólitos ou não e na determinação do tipo de eletrólito. Por sua vez, a técnica termogravimétrica foi usada na determinação da estabilidade térmica, perfil térmico, e da presença de moléculas de água nas amostras sintetizadas.

O método de determinação de dosagem de acidez foi empregado para avaliar se houve ou não a ativação das argilominerais e relacionar o tempo reacional com o número de sítios ácidos ou básicos ainda disponíveis.

3.1.1. Características físico-químicas das amostras de argila

Foram usadas como reagente para as reações de ativação duas argilas comerciais fornecidas pela Bentonit União Nordeste. A argila Brasgel que apresenta uma coloração bege escura e a amostra de Argel, de coloração creme. As tabelas 3 e 4 fornecem informações físico-químicas dessas argilas e foram fornecidas pela empresa que as doou.

Tabela 3 - Características da argila Argel.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS (VALORES MÉDIOS)		
	UNIDADE	ARGEL- 40
Aspecto:		Pó
Cor		Creme
Umidade	%	9,0 a 13,0
Granulometria – em pó	mesh	10 % + 200 #
Granulometria – granulada	mm	0,3 to 1,0
Inchamento (2,0g/100mL)	mL	35,0
pH (2,0g/100mL)		7,5
Capacidade de troca catiônica	meq/100g	110
ANÁLISE QUÍMICA (VALORES MÉDIOS)		
SiO ₂	%	62
Al ₂ O ₃	%	19
Fe ₂ O ₃	%	2
MgO	%	3
CaO	%	2
Na ₂ O	%	2,5
TiO ₂	%	< 1
K ₂ O	%	< 1
Perda ao Fogo	%	7,5
Sílica Cristalina	%	< 1

Tabela 4 - Características da argila Brasgel.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS (VALORES MÉDIOS)		
	UNIDADE	BRASGEL - FC
Aspecto		Pó
Cor	visual	Bege
Umidade	%	Máx. 14
Granulometria 200 mesh (retido)	%	Máx. 15
Inchamento	mL	Mín. 25
Viscosidade	%p/p	4,6
Aparente		Mín. 14
Plástica		Mín. 4
Filtrado API	mL	Máx. 24
PH	2 / 100	10 a 11
Densidade Aparente	g/cm ³	0,8 a 0,9
CTC	meq/100g	Mín. 75
Res. Arenoso	+400#	Máx. 5
ANÁLISE QUÍMICA (VALORES MÉDIOS)		
SiO ₂	%	64
Al ₂ O ₃	%	15
Fe ₂ O ₃	%	6 a 7
MgO	%	2 a 3
CaO	%	< 1
Na ₂ O	%	1 a 2
TiO ₂	%	< 1
K ₂ O	%	< 1
Perda ao Fogo	%	7 a 8

3.1.2. Procedimento experimental – Ativação ácida

Pesou-se em uma balança analítica da marca BEL Engineering e modelo Mark 250A quatro porções de aproximadamente 10g de ambas as amostras de argilas e reservou-se em sacos plásticos vedados, que foram identificadas de acordo com a numeração apresentada na tabela 5. Preparou-se um banho-maria com temperatura variando entre 60 e 70°C sobre um agitador magnético com aquecimento IKA modelo C-MAC HS7. Após a estabilização da temperatura do banho, verteu-se os 10g de amostra de argila em um balão de fundo redondo juntamente com 100 mL de ácido clorídrico 6 mol L⁻¹, sendo o sistema mantido sob agitação. Para evitar a perda de ácido por evaporação, conectou-se um condensador de bolas ao balão, o sistema foi aquecido sob refluxo. A montagem realizada é representada pela figura 6.

Tabela 5 - Relação entre o tempo de modificação ácida e as amostras de argila

BRASGEL		ARGEL	
PORÇÃO (10G)	TEMPO	PORÇÃO (10G)	TEMPO
1	1 hora	1	1 hora
2	2 horas	2	2 horas
3	3 horas	3	3 horas
4	10 horas	4	10 horas

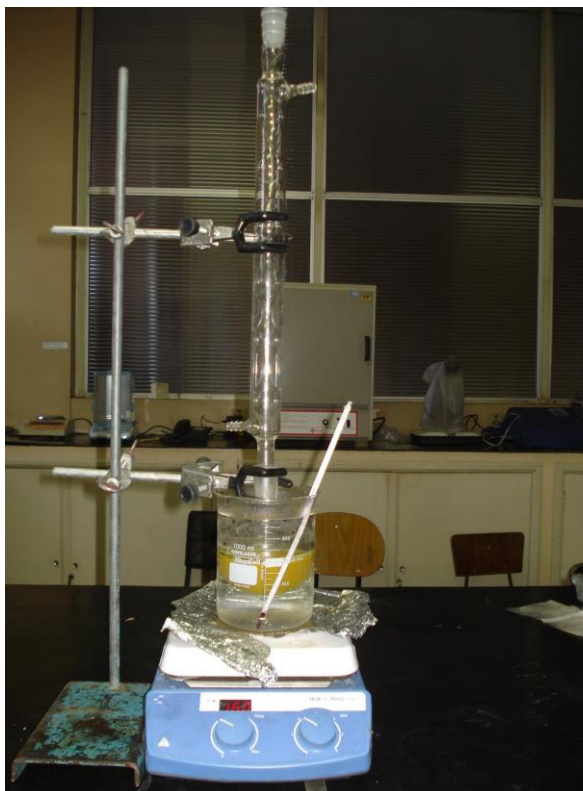


Figura 6 - Estrutura montada para a modificação química das argilas

As porções de argila permaneceram no sistema mostrado na figura 6 por diferentes tempos de reação a fim de se verificar a influência do tempo reacional sobre o número de sítios ácidos das argilas modificadas. A tabela a seguir especifica os tempos de permanência de cada porção de argila com o ácido.

Após os tempos de modificação, filtrou-se a vácuo, com auxílio de uma bomba Gold Sun modelo 0411, as porções de argila (Figura 7) e lavou-se o sólido até que o filtrado atingisse pH próximo de 6. Levou-se as tortas à estufa da marca Quimis modelo Q317M-42 a 120°C por 24 horas. O material obtido foi desagregado com o auxílio de gral e pistilo.



Figura 7 - Montagem de filtração a vácuo

3.1.3. Procedimento experimental – Ativação básica

Para a ativação básica das duas amostras de argila foi usado o mesmo procedimento experimental descrito para a modificação ácida. A única alteração foi a substituição do ácido clorídrico 6 mol.L^{-1} , por uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 50%. A montagem do sistema é representado pela figura 6. Na tabela 6 encontram-se os tempos de reação para as amostras de argilas.

Tabela 6 - Relação entre o tempo de modificação básica e as amostras de argila.

BRASGEL		ARGEL	
PORÇÃO (10g)	TEMPO	PORÇÃO (10g)	TEMPO
1	2 horas	1	2 horas
2	4 horas	2	4 horas

Após a modificação química, as argilas foram filtradas a vácuo, lavadas, figura 7, até que a água de lavagem atingisse pH próximo de 6 e secas em estufa por 24 horas a 120°C . O material obtido foi desagregado com auxílio de gral e pistilo.

3.1.4. Procedimento experimental – Preparo do óxido de cálcio

Para avaliar a eficiência da rota empregada e dos novos catalisadores sintetizados para a síntese de biodiesel, escolheu-se como catalisador de referência, o óxido de cálcio (CaO). De todos os óxidos metálicos em estudo atualmente, o que mais tem recebido atenção é o CaO, pois tem apresentado alta atividade catalítica na reação de transesterificação. Este catalisador é fortemente básico e por isso não é tolerante à presença de ácidos graxos livres (AGLs) transformando-os em sabão resultando ainda na perda da sua atividade catalítica (DABDOUB, 2009). Sendo assim, indica-se o uso de óleos virgens na transesterificação com CaO como catalisador, já que esses óleos apresentam menor teor de acidez e, portanto, de ácidos graxos livres.

Para a síntese do biodiesel por meio do CaO, pesou-se 3,0158 g deste e levou-se essa massa à mufla a 700°C por 1 hora, para retirar a umidade e qualquer interferente orgânico. O resfriamento ocorreu em um dessecador para evitar a absorção de água pelo sólido.

3.2. Metodologia e técnicas empregadas na caracterização das argilas ativadas

Para caracterização das amostras sintetizadas foi determinado o teor de acidez e foram empregadas as técnicas de difração de raios X e a termogravimetria para caracterização das amostras.

A seguir será apresentado a metodologia empregada, para a determinação do teor de acidez, uma breve descrição das técnicas empregadas bem como as condições experimentais.

3.2.1. Padronização da solução de hidróxido de sódio:

Pesou-se 2,0137g de NaOH para o preparo de 500mL de uma solução $0,1\text{mol.L}^{-1}$ e fez-se ambiente em uma bureta de 25,0mL com esta solução. Logo após, encheu-se a bureta e acertou-se o nível da solução em sua marca zero.

Na padronização da solução de NaOH $0,1\text{mol.L}^{-1}$ utilizou-se como padrão primário o biftalato de potássio previamente seco em estufa a 110°C por 1h. Pela estequiometria da reação, pode-se observar que um mol de biftalato neutraliza um mol do hidróxido de sódio:

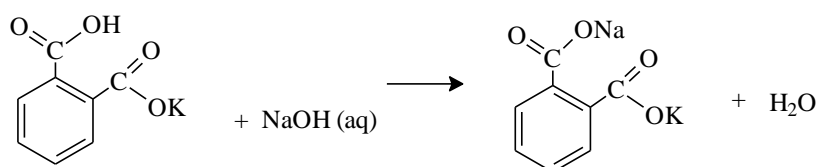


Figura 8 - Reação de neutralização do biftalato de potássio pelo hidróxido de sódio (LÔBO, 2009).

Para o preparo de 100 mL de uma solução a $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de biftalato de potássio, pesou-se 2,0422g deste composto em um béquer e transferiu-se, quantitativamente, essa massa para um balão volumétrico. Transferiu-se 20,0mL dessa solução para um erlenmeyer de 250mL e adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína $1\%m\ v^{-1}$.

Iniciou-se a padronização adicionando, gradualmente, a solução de NaOH da bureta à solução de biftalato, contido no erlenmeyer, agitando-o continuamente com movimentos circulares. A adição foi feita até que se observasse o ponto de viragem e anotou-se o volume de NaOH gasto. Realizou-se este procedimento em triplicata e consumiu-se, em média, 9,62mL de NaOH.

A partir da relação:

$$C_a \cdot V_a = C_b \cdot V_b$$

onde C_a e V_a se referem à concentração e volume consumido do ácido, respectivamente, e C_b e V_b se referem à concentração e volume gasto da base. Calculou-se a concentração real da solução de hidróxido de sódio e

determinou-se seu fator de correção através da razão entre a concentração esperada da solução e sua concentração real. Sendo assim, o fator de correção (f_c) foi igual a 1,0395.

3.2.2. Padronização da solução de ácido clorídrico:

Para preparar uma solução de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pipetou-se 8,5mL de uma solução 6 mol.L^{-1} deste ácido e transferiu-se esse volume para um balão volumétrico de 500 mL. A padronização da solução ácida a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foi feita, em triplicata, da seguinte forma: transferiu-se 20mL do ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para um erlenmeyer de 250mL, adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína a este recipiente e iniciou-se a titulação com a solução de NaOH padronizada no item anterior. O volume médio gasto de NaOH foi de 10,8mL. Assim como foi realizado para a solução de NaOH, calculou-se a concentração real da solução de ácido clorídrico e, posteriormente, seu fator de correção, sendo este igual a 0,9615.

3.2.3. Determinação do teor de acidez:

A determinação do teor de acidez foi feita a partir de uma retro titulação. Primeiramente pesou-se cerca de 0,1000 g de argila. Esta porção foi misturada a 10,0mL de hidróxido de sódio $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$, $f_c=1,0395$, e o conjunto, colocado sob agitação e aquecimento (a aproximadamente 60°C) por 30 minutos. Após resfriamento, adicionou-se ao erlenmeyer contendo a base e a argila, cerca de 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1% m.V^{-1} e titulou-se a mistura com ácido clorídrico $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$, $f_c=0,9615$. Estas retro titulações foram feitas em triplicatas.

O teor de acidez foi determinado a partir da relação de volumes gastos de HCl em relação ao NaOH da seguinte forma: calculou-se o volume médio gasto da solução de HCl a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e as massas médias de cada argila; a partir do número de mols de HCl consumidos pelo NaOH do recipiente contendo a argila, determinou-se o número de mols de NaOH não neutralizados pelos íons H^+ presentes na mesma. Sabendo-se o número de mols de íons OH^- presentes em 10mL de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, determinou-se o

número de mols destes mesmos íons que foram neutralizados pelos sítios ácidos da argila e que, conseqüentemente, corresponde ao número de mols de H^+ presentes na mesma. Após essas determinações, fez a relação percentual entre a massa média da argila e a massa média de íons H^+ determinados por meio da titulação.

3.2.4. Análise Termogravimétrica (TG):

A Termogravimetria (TG) consiste basicamente de uma balança de precisão com um forno no qual a temperatura varia linearmente em função do tempo, e um registrador. O resultado é apresentado na forma de uma curva termogravimétrica na qual se tem a variação de massa em função da temperatura.

Nas curvas termogravimétricas os patamares representam regiões onde não se observam perdas de massa, enquanto a diferença em massa, entre estes patamares, indica variações de massa (WENDLAND, 1986).

A técnica termogravimétrica pode ser usada como um método quantitativo de análise como: na determinação de pureza, estabilidade térmica, presença de moléculas de água ou de solventes. Além de se poder obter informações a respeito da natureza dos compostos que se formam durante a decomposição.

Os resultados experimentais podem ser afetados por diversos fatores, dentre os quais podemos citar: fatores instrumentais e os fatores característicos da amostra. Dentre os fatores instrumentais temos, por exemplo, a razão de aquecimento e atmosfera do forno; e dentre os fatores característicos da amostra temos: natureza, quantidade, granulometria e seu preparo. Tais fatores, instrumentais e característicos da amostra, influenciam na temperatura e velocidade de decomposição e, por conseguinte, na formação dos compostos intermediários. A atmosfera do forno também é utilizada na remoção dos produtos gasosos que se formam durante o processo de decomposição (CALADO, 2003).

Esta técnica foi empregada com o objetivo de se verificar a presença de moléculas de água e a pureza dos materiais sintetizados.

A curva termogravimétrica de cada produto de síntese foi obtida no analisador térmico Shimadzu, modelo DTG-60H, sob as seguintes condições:

- intervalo de temperatura: 25 a 800°C;
- razão de aquecimento: 4°C min⁻¹;
- gás de purga: N₂;
- vazão: 200 mL min⁻¹;
- cadinho: alumina

3.2.5. Análise por difração de raios X:

Espectroscopia é um termo geral para a ciência que estuda a interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria. A espectroscopia atômica de raios X está baseada nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética. Tais medidas fornecem muitas informações úteis sobre a composição e a estrutura da matéria (MAGALHÃES, 2007).

A radiação eletromagnética é produzida quando uma partícula excitada (átomos, íons ou moléculas) relaxa para níveis de energia mais baixos, fornecendo seu excesso de energia como fótons. Os raios X podem ser definidos como uma radiação eletromagnética de comprimento de onda compreendida na faixa de cerca de 10⁻⁶mm a 10nm, produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais dos átomos. A espectroscopia convencional de raios X utiliza tal radiação na região de 0,01mm a 2,5nm (SKOOG, 2002).

Todos os tipos de radiação eletromagnética sofrem difração, um processo no qual um feixe paralelo de radiação é deformado ao passar por uma barreira de borda definida ou através de uma abertura estreita.

Os raios X são espalhados em decorrência da interação entre seu campo elétrico e os elétrons do respectivo material. Quando os raios X são espalhados pela estrutura atômica bem ordenada de um cristal, surgem interferências (construtivas e destrutivas) entre os raios espalhados. Isso ocorre porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma

ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação e como resultado tem-se a difração.

Quando um feixe de raios X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A porção não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada; e o restante passa para a terceira camada, como mostra a figura 8, onde os seguimentos de reta AO, AB, OC e CD representam as distâncias entre as camadas de átomos. O efeito acumulado do espalhamento da radiação pela estrutura atômica do cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para que os raios X sofram difração são, de acordo com Skoog (2002):

1. O espaçamento entre as camadas de átomos deve ser da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação;
2. Os centros espalhadores devem estar espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

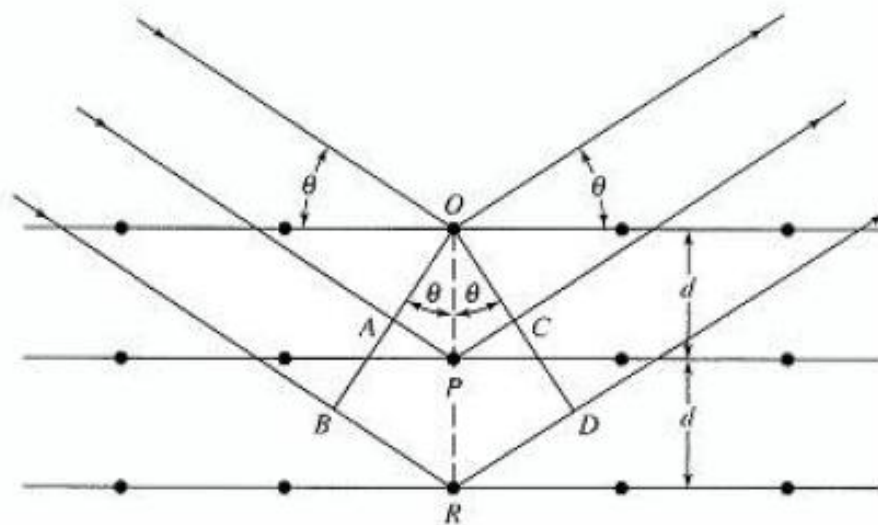


Figura 9 - Difração de raios X em um cristal (SKOOG, 2002)

A difração de raios X (DRX) fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios X usando amostra policristalina, ou método do pó, é único, porque somente este método analítico é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra

sólida. No método do pó a amostra deve estar moída na granulação máxima de 80 μm e se baseia no fato de que o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Assim, se é encontrada uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então a identidade química da amostra desconhecida pode ser atribuída (MAGALHÃES, 2007).

As análises de difração de raios X foram realizadas no difratômetro RIGAKU modelo Geigerflex - 3034, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54056 \text{ nm}$) originária do tubo de cobre, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, constante de tempo igual a 0,5 s.

Abaixo estão relacionadas as condições experimentais empregadas na obtenção dos difratogramas:

- Tubo de cobre ($\lambda=1,54056 \text{ nm}$);
- Tensão no tubo: 40KV;
- Corrente: 30mA;
- Varredura 2θ : entre 4 e 80° ;
- Velocidade de varredura: $4^\circ.\text{min}^{-1}$;
- Padrão interno: NaCl;
- Constante de tempo: 1.

4.3 Caracterização das argilas modificadas

4.3.1 Determinação do teor de acidez:

A determinação do teor de acidez foi feita com a intenção de se verificar o aumento da quantidade de íons H^+ nas argilas modificadas com relação ao tempo de exposição das mesmas ao ácido clorídrico. Levou-se em consideração que a única variável entre as amostras ácidas de argilas foi o tempo de ativação, sendo assim, as condições de lavagem com água destilada e de secagem foram as mesmas. As amostras obtidas através da ativação básica não tiveram o seu teor de acidez determinado.

A partir dos dados da tabela 7, nota-se que houve variação do teor de acidez das argilas em função do tempo de ativação em meio ácido. O teor de acidez foi crescente com o aumento do tempo de contato entre a argila e o HCl 6 mol.L^{-1} , exceto no caso da Argel ácida 2 que teve um menor

teor de acidez em relação à Argel ácida 1. Tal fato pode ter ocorrido devido a erros durante a titulação, visto que a argila tornava o meio turvo e a visualização do ponto de viragem não era perfeito.

Tabela 7 - Teor de acidez das argilas modificadas com ácido clorídrico.

AMOSTRAS	MASSA MÉDIA (G)	VOLUME MÉDIO DE HCl $0,104\text{mol.L}^{-1}$	CONCENTRAÇÃO $\text{NaOH}_{\text{RESIDUAL}}$ (mol.L^{-1})	TEOR DE ACIDEZ (%)
Argel	0,1022	8,5	0,0887	7,29
Argel ácida 1	0,1015	8,0	0,0832	12,8
Argel ácida 2	0,1018	8,1	0,0839	12,09
Argel ácida 3	0,1012	7,9	0,0822	13,88
Argel ácida 4	0,1003	7,7	0,0804	15,72
Brasgel	0,1066	8,6	0,0889	6,83
Brasgel ácida 1	0,1021	8,0	0,0835	12,39
Brasgel ácida 2	0,1013	8,0	0,0829	13,18
Brasgel ácida 3	0,1013	7,7	0,0801	15,9
Brasgel ácida 4	0,1014	7,6	0,079	16,92

De acordo com os resultados descritos acima, pode-se dizer que as argilas tratadas com ácido clorídrico modificaram seu teor de acidez de acordo com o tempo reacional ou tempo em que estas se mantiveram em contato com o ácido. O tratamento feito durante uma hora (produzindo as amostras ácidas 1) aumentou em 5,51% o teor de acidez da argila Argel ácida 1 em relação à Argel natural, e em 5,56% da Brasgel ácida 1 em relação à Brasgel natural. Os acréscimos de acidez das amostras ácidas 1 para a 2 e 2 para a 3 de ambas as argilas ativadas foram menores que 1%, mas este acréscimo foi maior quando se considera as amostras ácidas 3 e 4; neste caso o teor de acidez aumenta 1,84% para a Argel e 2,72% para a Brasgel. Tal comportamento era esperado visto que o tempo de reação para estas argilas com o ácido é maior (amostras ácidas 3 permaneceram em

tratamento por 3 horas enquanto as amostras ácidas 4 permaneceram por 10 horas).

Os dados apresentados comprovam a modificação das argilas no que diz respeito à ativação ácida, e que o aumento do tempo de permanência da amostra sob refluxo em condições ácidas aumenta o número de sítios ácidos na amostra. Pelos dados apresentados na tabela 7, não foi observado a saturação dos sítios disponíveis para a ativação ácida, a figura 9 representa graficamente o teor de acidez das argilas modificadas em função do tempo das duas amostras.

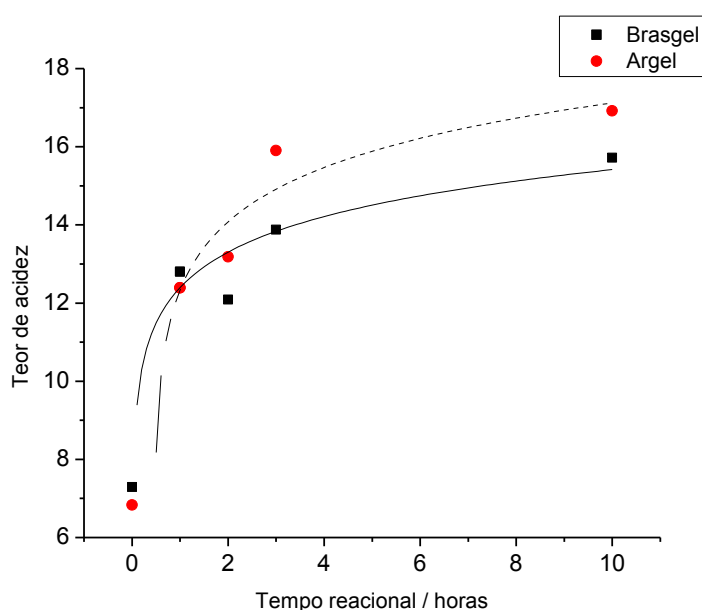


Figura 10 - Teor de acidez das argilas modificadas em função do tempo de reação em horas.

Analisando a figura 9, observa-se que o tempo de ativação de 10 horas não foi suficiente para produzir o máximo de sítios catalíticos ácidos, pois não foi observado a tendência ou o aparecimento de um patamar, indicativo da saturação dos sítios disponíveis. Possivelmente, com tratamentos mais longos será possível alcançar a saturação dos sítios.

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TG):

A obtenção das curvas termogravimétricas das amostras de argilas visava à observação do comportamento térmico das mesmas após a ativação sob condições ácidas ou básicas. Esta técnica foi empregada com o objetivo de traçar o perfil térmico das amostras: natural, ativada por meio ácido e ativada por meio básico.

As figuras 10 e 11 ilustram o comportamento térmico das argilas Argel: natural e modificadas sob condições ácidas. Observa-se que as curvas TG das argilas modificadas com ácido e a natural possuem uma perda de massa em torno de 14% ($m\ m^{-1}$) na faixa de temperatura de 25°C a 140°C. Tal decréscimo de massa se deve à perda de água livre ou umidade existente nestas amostra (SILVA, 2006); além disso, este dado é coerente com o dado de umidade fornecido na ficha técnica da Argel (tabela 3). Nota-se ainda que todas as amostras ácidas têm, aproximadamente, o mesmo perfil da Argel natural. A baixa estabilidade térmica das amostras modificadas também é uma característica importante; percebe-se nestas que a perda de massa é constante, enquanto na amostra natural essa perda de massa é menos evidente ou acentuada.

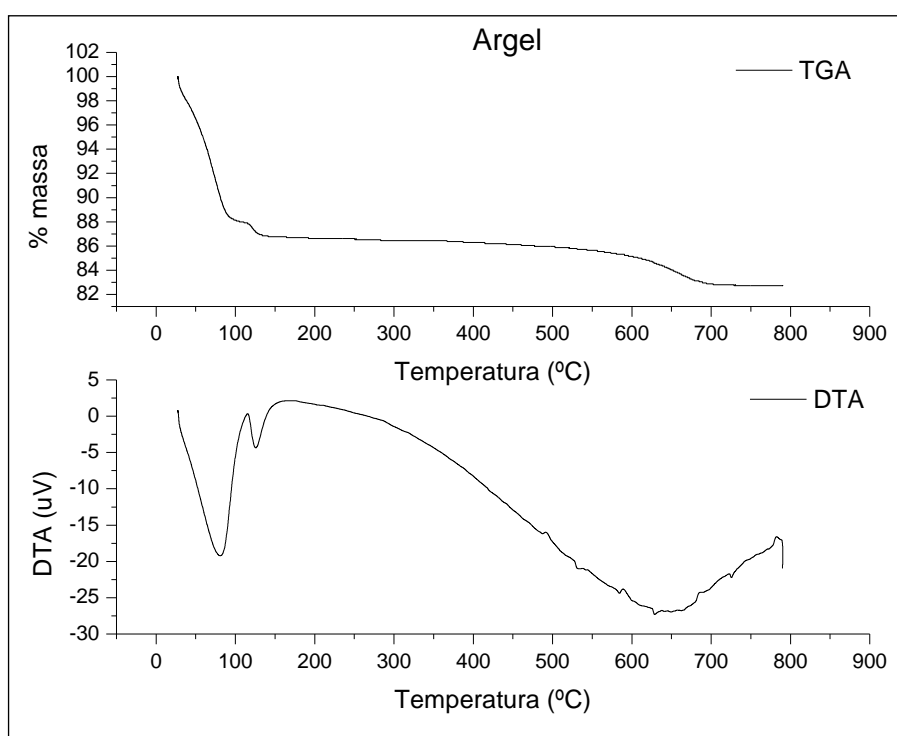


Figura 11 - TG e DTA da Argel Natural.

O resíduo final da amostra Argel Natural representa 17 % m m⁻¹ da massa da argila inicial.

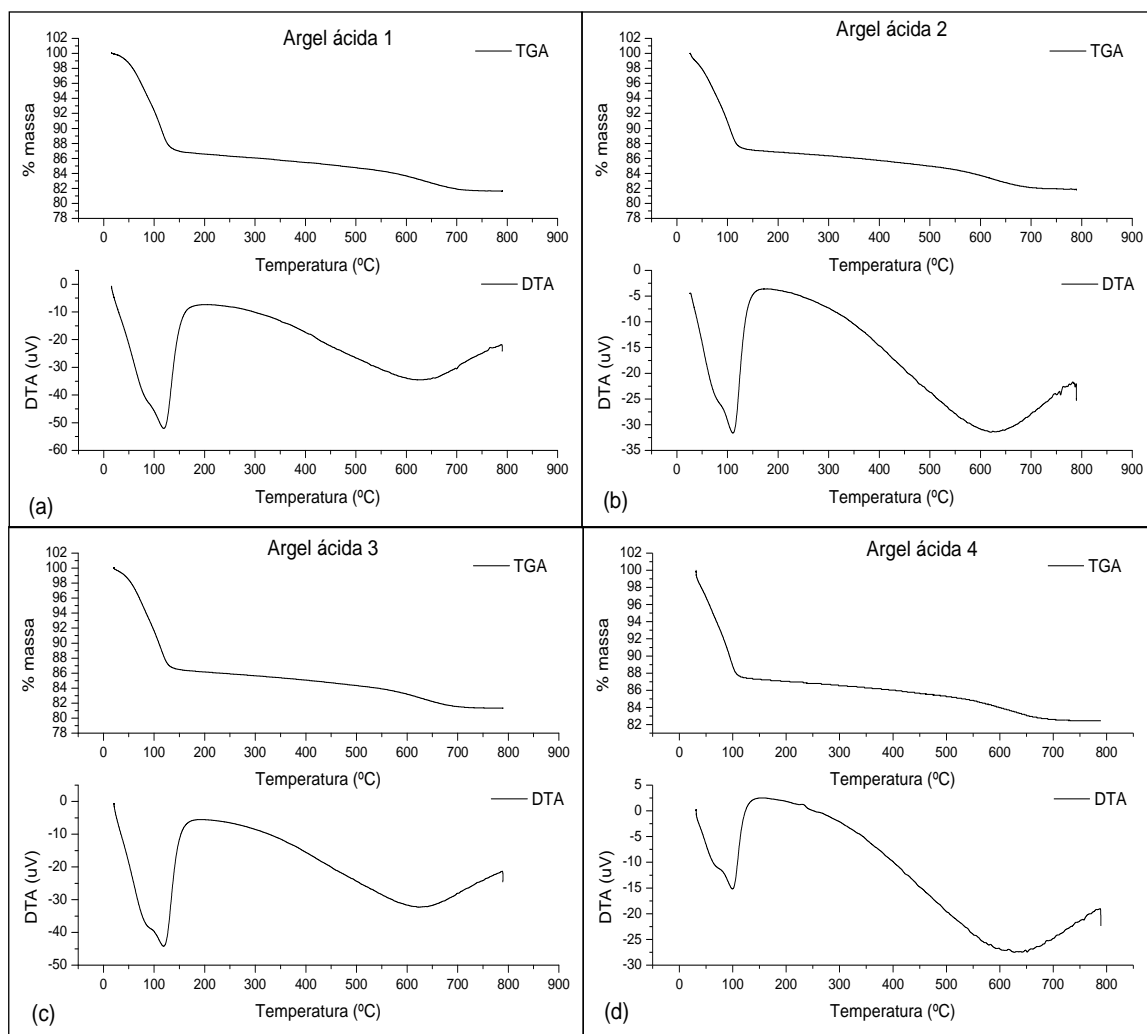


Figura 12 - TG e DTA da Argel (a) ácida 1, (b) ácida 2, (c) ácida 3 e (d) ácida 4.

Mesmo ocorrendo a perda contínua de massa das amostras ácidas, após a perda de água, a inclinação da curva é suave e o resíduo final representa, em média 14 % m m⁻¹ da massa da argila inicial. Este comportamento não é observado nas curvas termogravimétricas das amostras básicas de Argel (Figura 12). Estas amostras apresentam uma perda de massa de 9% (m m⁻¹) na faixa de temperatura entre 25°C e 140°C. A partir desta temperatura a perda de massa é intensa, tornando mais íngreme o declínio da curva em relação às curvas da figura 11. O resíduo final e representa 14 % m m⁻¹ da massa da argila inicial.

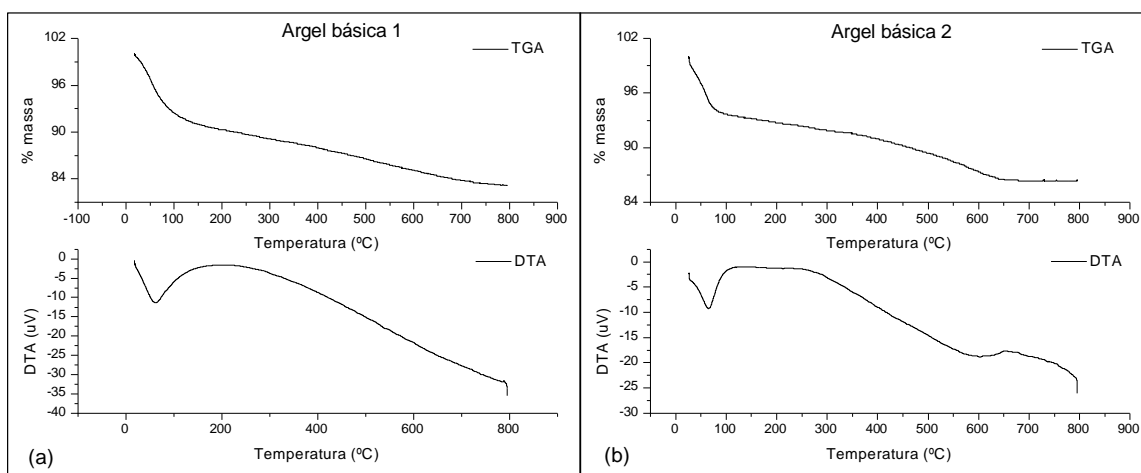


Figura 13 - TG e DTA da Argel (a) básica 1 e (b) básica 2.

Após a análise do comportamento térmico da Argila Argel Natural e as modificadas quimicamente, serão apresentados os resultados do comportamento térmico para as argilas Brasgel Natural e as Brasgel modificadas em meio ácido e em meio básico.

A amostra de Brasgel natural (Figura 13) possui, aproximadamente, o mesmo teor de umidade ($14\% \text{ m m}^{-1}$) que a Argel natural, mas também tem menor estabilidade térmica em relação à segunda. A Brasgel, assim como a Argel, perde massa durante todo o período de aquecimento, mas a faixa de temperatura onde a perda de massa ocorre com uma taxa de variação menor (entre 140 e 420°C) é menos extensa que a da Argel, que se estende, aproximadamente, de 140 a 520°C. Este comportamento pode ser resultado das modificações químicas que a Brasgel é submetida durante seu processamento na empresa BUN, doadora das amostras. Sabe-se que este tratamento é feito para tornar esta argila sódica, contudo o tipo de tratamento e o modo como ele é feito não foi informado pela empresa. O resíduo final representa, em média $17\% \text{ m m}^{-1}$ da massa da argila inicial.

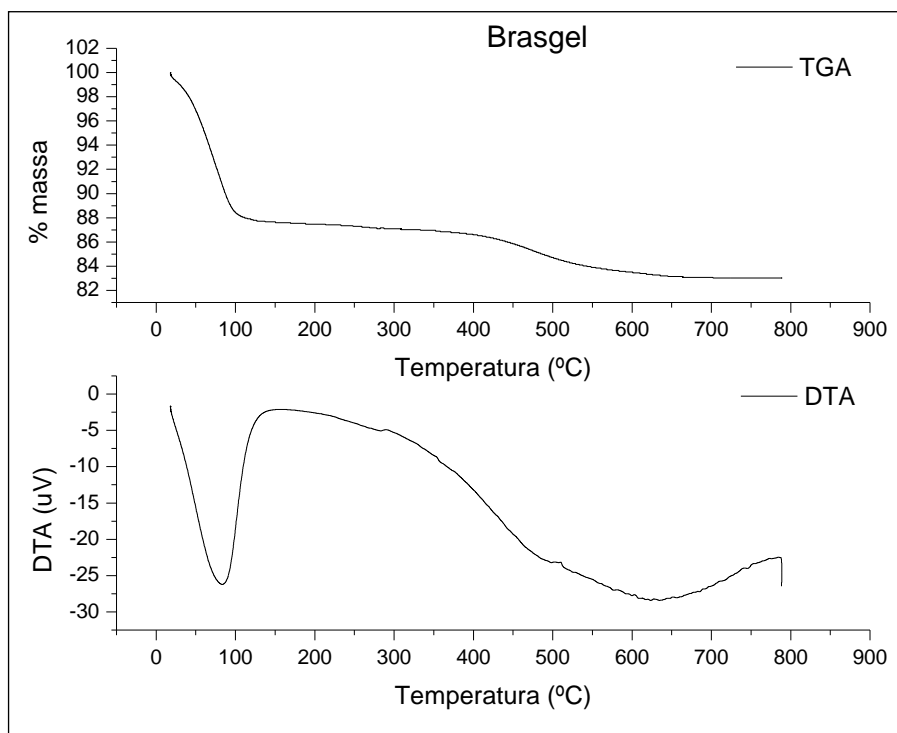


Figura 14 - TG e DTA da Brasgel.

Coerentemente com o que acontece nas amostras ácidas de Argel e com as diferenças de comportamento desta e da Brasgel, as amostras ácidas desta última (Figura 14) perdem, do início do aquecimento até aproximadamente 135°C, cerca de 14% $m\ m^{-1}$. A partir dessa temperatura, a perda de massa é menos intensa, porém constante. Nota-se que não há formação de patamares (aqui, dá-se o nome de patamar a região onde a variação de massa é pequena) tão estáveis quanto às argilas naturais. O resíduo final representa 19 % $m\ m^{-1}$ da massa da argila inicial.

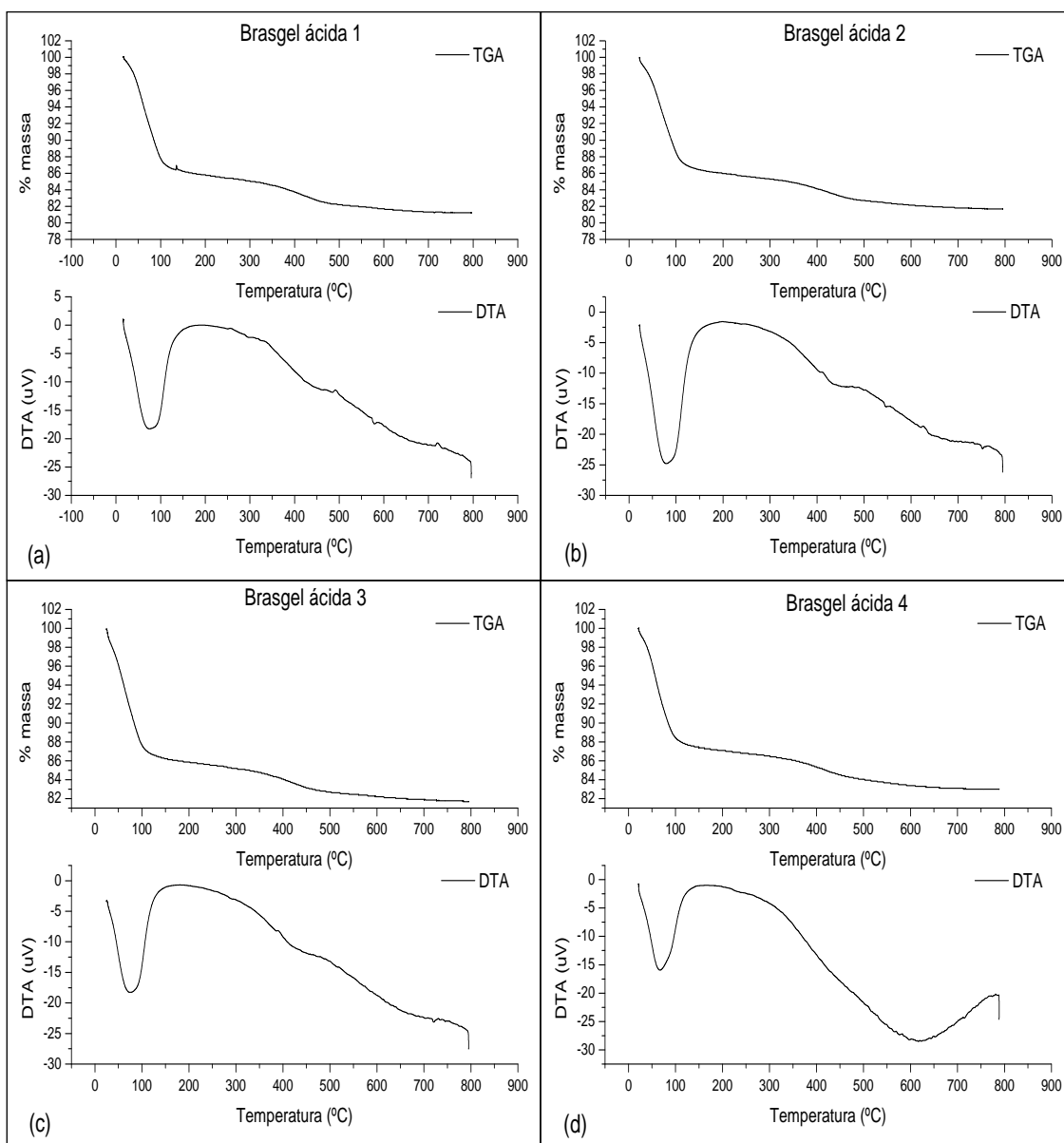


Figura 15 - TG e DTA da Brasgel (a) ácida 1, (b) ácida 2, (c) ácida 3 e (d) ácida 4.

Similarmente ao descrito para as amostras básicas de Argel, as amostras correspondentes de Brasgel (Figura 15) perdem $9\% \text{ m m}^{-1}$ de massa correspondente à perda de água livre e, a partir dos 130°C a perda de massa é mais intensa que nas amostras ácidas. O resíduo final representa $14\% \text{ m m}^{-1}$ da massa da argila inicial.

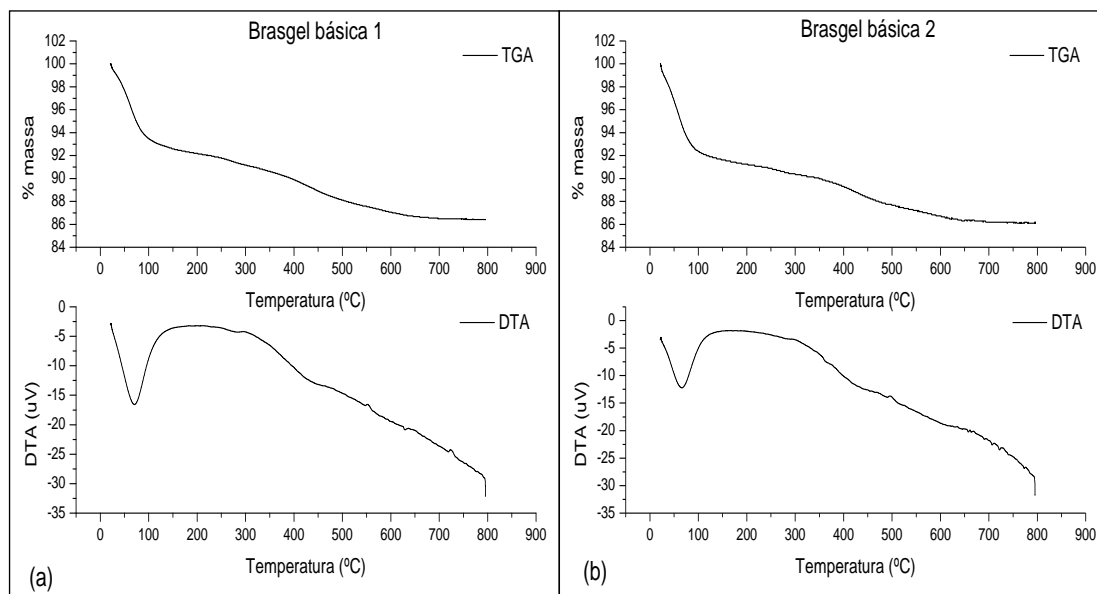


Figura 16 - TG e DTA da Braggel (a) básica 1 e (b) básica 2.

Percebe-se, para ambas as argilas, que o tratamento básico transforma o material em outro com estabilidade térmica muito baixa. Para todas as amostras de Argel ácida e natural foram observadas transformações térmicas em temperaturas entre 550 e 700°C, características da presença de hidroxilas estruturais das argilas ricas em ferro, indicativo da presença de argilominerais montmorilonítico (SILVA, 2006). Este mesmo comportamento só se repete para a amostra de Braggel natural (Figura 13) e de Braggel ácida 4 (Figura 14), mas nestes casos as transformações térmicas ocorrem entre 450 e 650°C.

4.3.3 *Análise por difração de raios X*

A difração de raios X foi empregada com o intuito de se comparar qualitativamente os difratogramas das argilas naturais e das modificadas quimicamente. Esta comparação permite aferir se houve ou não a reação de ativação por intermédio do aparecimento de uma nova fase. Esta técnica não foi empregada, neste trabalho, para se realizar um estudo quantitativo ou semi-quantitativo na determinação da fração volumétrica das fases, mas apenas de uma estimativa da modificação estrutural, a partir dos picos encontrados nos difratogramas obtidos. O aparecimento de uma nova fase é evidenciada pelo aparecimento ou desaparecimento de um pico

característico no difratograma da amostra modificada em relação a uma amostra padrão. Neste estudo a amostra padrão são as argilas Argel Natural e Brasgel Natural e as modificadas são todas as demais amostra que ora receberam ativação ácida ora básica.

Para melhorar a resolução dos difratogramas obtidos, aplicou-se aos dados experimentais o recurso de *Smoothing* do programa OringPro 8. Tal recurso é capaz de reduzir o ruído e melhorar a resolução dos gráficos de acordo com a quantidade de pontos selecionados. Por meio desse recurso é possível obter uma melhor visualização do perfil gráfico.

Os difratogramas a seguir ilustram o perfil estrutural das amostras de Argel natural e quimicamente modificadas (Figuras 16 e 17). A baixa resolução dos difratogramas deve-se à estrutura amorfa das amostras. Apesar da baixa cristalinidade das argilas, alguns picos são bastante evidentes e permitem uma análise qualitativa das mudanças estruturais ocorridas a partir das modificações químicas. Nota-se que o tratamento com ácido clorídrico $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ não afetou substancialmente o perfil cristalográfico da argila Argel (Figura 16). Analisando os difratogramas das amostras Argel Natural com as modificadas quimicamente em meio ácido é observado que existem variações nas intensidades dos picos entre estas amostras e o desaparecimento de alguns picos em relação ao difratograma da Argel natural. O desaparecimento de um ou mais picos indica a formação de uma ou mais fases diferentes na amostra. Quanto à variação do perfil dos difratogramas das amostras ácidas, nota-se pouca modificação entre elas: os mesmos picos estão presentes em todas elas, mas a intensidade dos mesmos muda. Este resultado indica que o aumento do tempo de reação não leva a formação de uma outra fase. Os picos observados nos difratogramas para as amostras Argel Natural e as modificadas por ativação ácida estão relacionados na Tabela 8.

No caso das amostras modificadas em meio básico, os difratogramas obtidos para as amostra Básica 1 e Básica 2 apresentam um perfil diferente da amostra Argel Natural (Figura 17). Esta mudança no perfil de difração indica o aparecimento de uma ou mais fases diferentes nas amostras. Quanto à variação do perfil dos difratogramas das amostras básicas, nota-se pouca modificação entre elas: os mesmos picos estão presentes em todas elas, mas a intensidade dos mesmos é variável. Este resultado indica

que o aumento do tempo de reação não induz o aparecimento de uma outra fase. Os picos observados nos difratogramas para as amostras Argel Natural e as modificadas por ativação básica estão relacionados na Tabela 8.

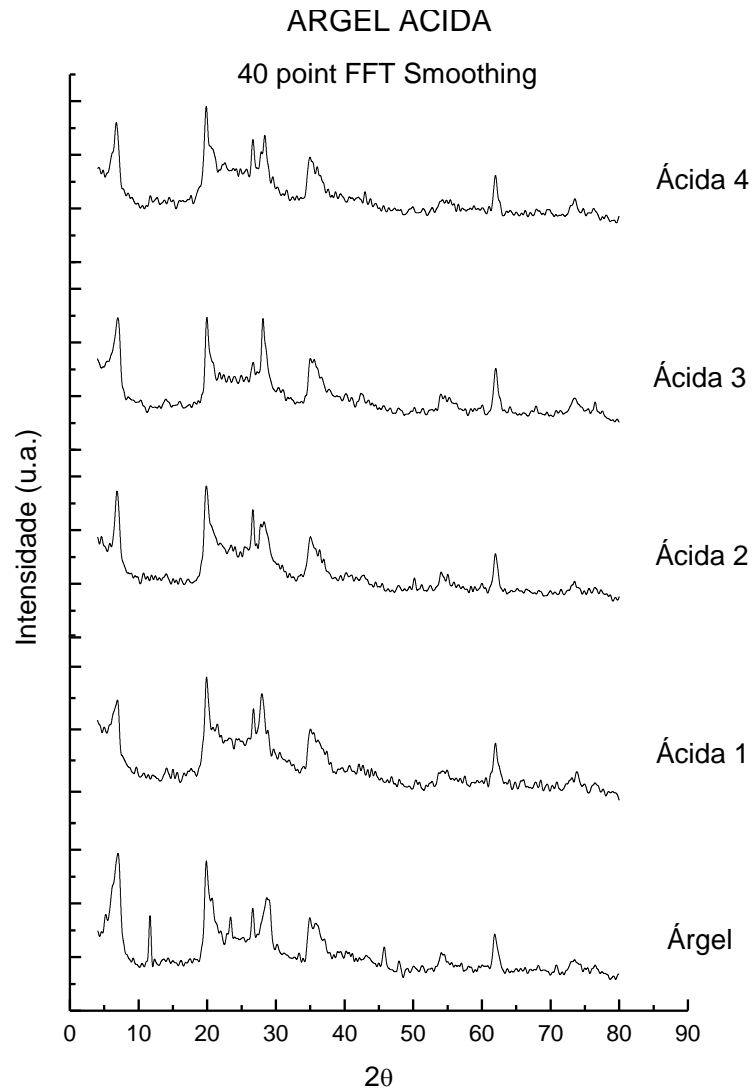


Figura 17 - Difração de Raios X das Amostras de Argel ácidas com aplicação de Smoothing.

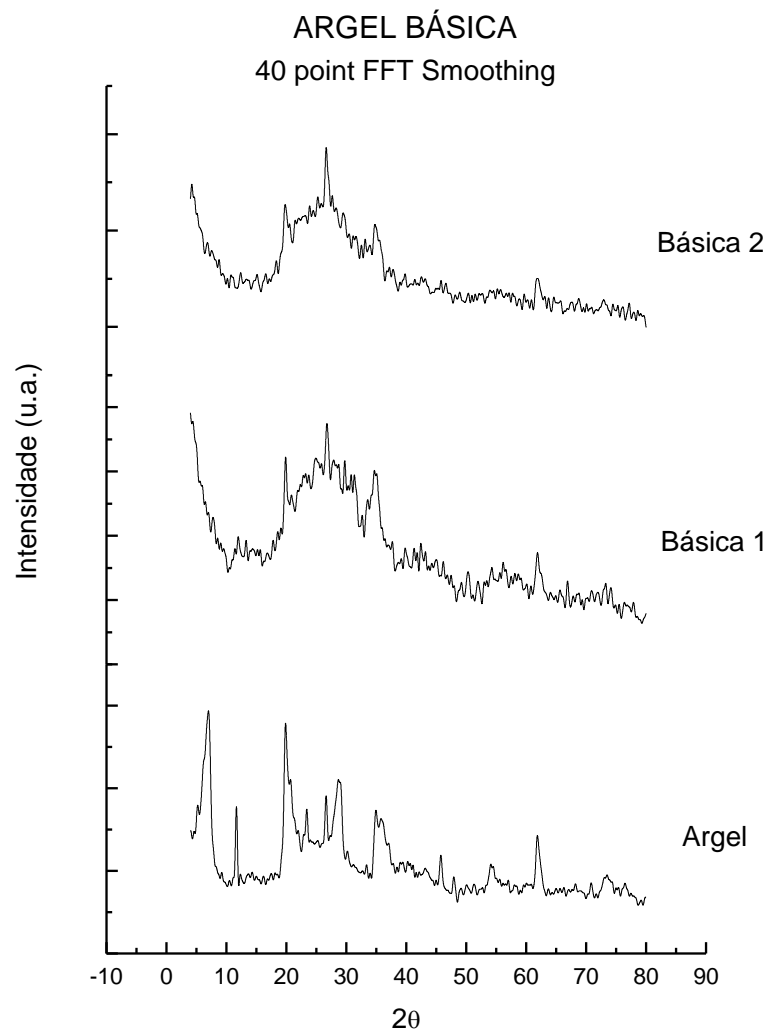


Figura 18 - Difração de Raios X das Amostras de Argel básicas com aplicação de Smoothing.

O termo "fase" empregado nas análises cristalográficas está relacionado à mudança na estrutura cristalina de um composto ou na formação de uma nova substância. Por isso o aparecimento e/ou desaparecimento de um pico no difratograma de uma amostra, quando a comparamos com a referência, não pode ser associado inicialmente a formação de uma nova substância sem uma análise mais detalhada dos dados.

Na tabela 8, estão relacionados os dados de intensidade do pico de difração em função do ângulo de espalhamento da amostra Argel natural, amostra ativada sob condições ácidas e básicas. Considerando que as variações nos ângulos de difração dos picos são desprezíveis em relação à

amostra natural, identificou-se a presença e/ou ausência dos mesmos picos e registrou-se suas respectivas intensidades.

Tabela 8 - Dados de intensidade e posição (2 θ) dos picos para as amostras de Argel.

2 θ	AMOSTRA ARGEL						
	INTENSIDADE DO SINAL						
	NATURAL	ÁCIDA 1	ÁCIDA 2	ÁCIDA 3	ÁCIDA 4	BÁSICA 1	BÁSICA 2
7,006	0,987	0,887	0,922	0,892	0,867	---	---
11,673	0,755	---	---	---	---	---	---
19,872	0,958	0,967	0,764	0,887	0,978	0,923	0,851
23,405	0,749	---	---	---	---	---	---
26,631	0,782	0,849	0,876	0,724	0,855	0,961	0,972
28,678	0,821	0,787	0,790	0,751	0,795	---	---
34,944	0,747	0,796	0,771	0,736	0,791	0,894	0,807
45,770	0,638	---	---	---	---	---	---
54,102	0,616	0,665	0,643	0,606	0,629	---	---
61,868	0,686	0,745	0,702	0,682	0,712	0,773	0,700

Nota-se que, para as amostras ácidas, uma hora de ativação (amostra Ácida 1) é suficiente para modificar a estrutura cristalina da amostra de argila natural através da formação de uma nova fase. Este fato é comprovado pelo desaparecimento de 3 dos 10 picos selecionados como referência: 11,673 $^\circ$, 23,405 $^\circ$ e 45,770 $^\circ$. Independentemente do tempo de reação não se observa a formação de uma outra fase, pois entre as amostras Ácida 1, Ácida 2 e Ácida 3 não foi observado alterações nos padrões de difração.

Para as amostras modificadas com hidróxido de potássio (KOH 50%), figura 17, 6 dos 10 picos de referência desapareceram e, da mesma forma como ocorreu com o tratamento ácido, apenas 2 horas de tratamento foi suficiente para alterar a fase cristalina da argila; o tratamento de 4 horas interfere somente na intensidade do pico.

Quando se compara os padrões de difração das amostras modificadas por ativação básica, tabela 8, elas apresentam os mesmos picos. Este dado indica que não houve alteração da fase formada com o tempo reacional da ativação da argila.

Pelos dados apresentados na tabela 8, foi observado que a fase formada sob condições ácidas é diferente da formada sob condições básicas, pois o padrão de difração de ambas é diferente.

A amostra de Brasgel natural é mais amorfa que a de Argel, pois a primeira apresenta uma quantidade menor de picos no difratograma e foi observado uma banda mais evidente entre os ângulos 2θ de 20 e 30°. Por meio de informações cedidas pela empresa doadora das amostras de argilas (BUN), soube-se que a argila Brasgel não é naturalmente sódica e, portanto, passa por tratamentos químicos para obter tal característica. O tipo de tratamento aplicado não foi revelado pela empresa, mas com certeza trazem modificações estruturais para a argila e esta pode ser a causa da obtenção de um difratograma com tão baixa cristalinidade.

Assim como ocorrido com as amostras ácidas de Argel, as amostras ácidas de Brasgel não tiveram seus perfis cristalográficos muito diferente do perfil da argila "natural" (Figura 18). Observou-se, apenas, que alguns picos são menos intensos que os da amostra de referência.

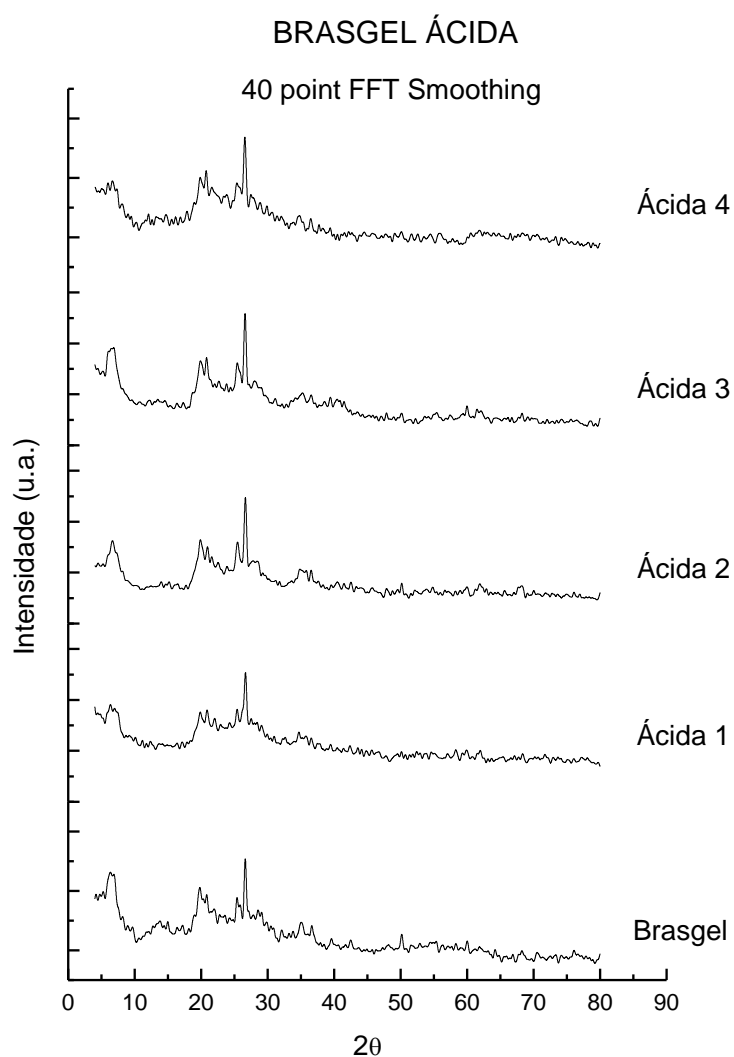


Figura 19 - Difração de Raios X das Amostras de Braggel ácidas.

As amostras básicas tiveram grande modificação no seu perfil cristalográfico em relação à referência (Braggel natural). Entre as amostras Básica 1 e Básica 2 (Figura 19) da Braggel houve o surgimento de alguns picos na amostra 2, inexistentes na amostra 1.

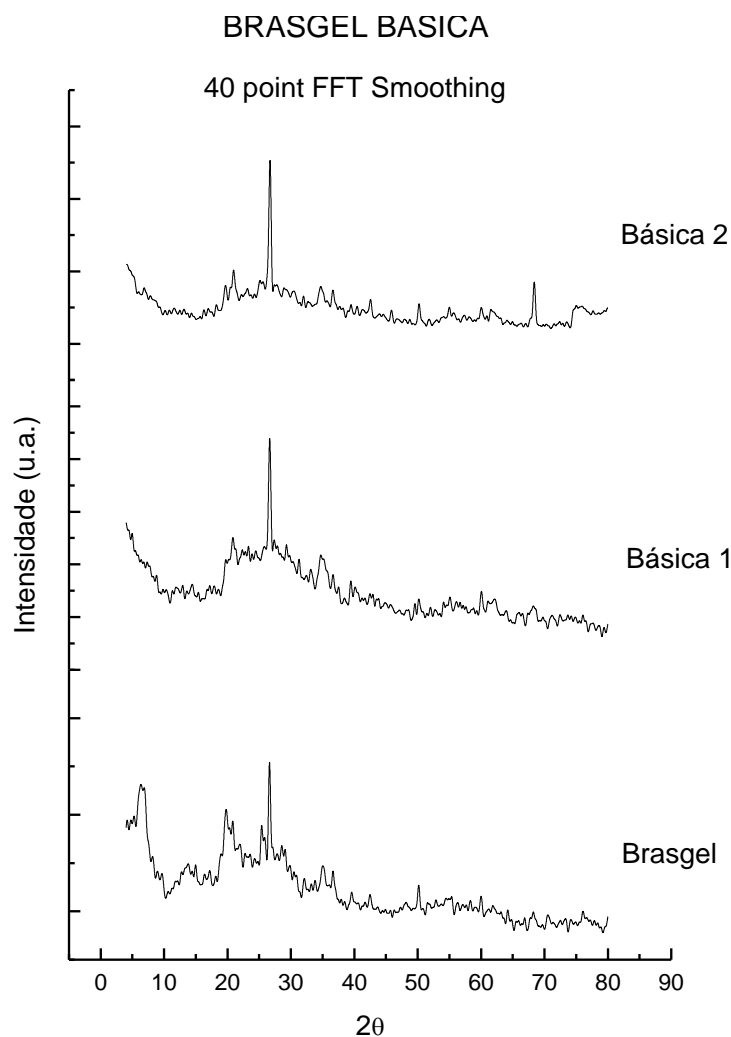


Figura 20 - Difração de Raios X das Amostras de Brasgel básicas.

Dos difratogramas da figuras 18 e 19, referentes às amostras de Brasgel, foram selecionados oito picos (os mais evidentes) presentes no perfil da porção natural e comparou-se com os das amostras ativadas, básicas e ácidas. Tal análise é importante para comprovação da ocorrência de mudanças químicas nas argilas ou formação de uma nova fase. Estes dados foram relacionados na tabela 9.

Estudando, primeiramente, o comportamento das amostras ácidas, nota-se que o tratamento de 1 hora na argila Brasgel foi suficiente para modificar sua fase: 2 dos 8 picos de referência desapareceram das amostras tratadas com HCl. A amostra 4 apresentou um pico a menos em relação às demais amostras ácidas, entretanto, como os dois últimos picos são de difícil visualização até mesmo na amostra natural, não se pode

considerar que para essa amostra houve mudança ou formação de uma nova fase.

Tabela 9 - Dados de intensidade e posição (2 θ) dos picos para as amostras de Brasgel.

2 θ	AMOSTRA BRASGEL						
	NATURAL	ÁCIDA 1	ÁCIDA 2	ÁCIDA 3	ÁCIDA 4	BÁSICA 1	BÁSICA 2
6,346	0,863	0,782	0,690	0,776	0,760	---	---
13,799	0,699	---	---	---	---	---	---
19,799	0,811	0,750	0,724	0,726	0,800	0,707	0,555
20,832	0,787	0,759	0,691	0,743	0,814	0,751	0,587
25,398	0,778	0,763	0,716	0,722	0,783	---	---
26,631	0,908	0,904	0,893	0,812	0,924	0,936	0,872
35,044	0,694	0,649	0,610	0,664	---	0,710	0,543
50,163	0,654	---	---	---	---	---	0,508

As amostras básicas de Brasgel se comportaram de maneiras distintas. Na amostra básica 1, 4 dos 8 picos de referência desapareceram com o tratamento, enquanto apenas 3 da amostra 2 desapareceram. Tal fato revela que, entre as amostras básicas houve formação de fases cristalinas diferentes. Nota-se, ainda, que a amostra básica 2 é mais cristalina que a básica 1, pois apresenta picos mais definidos, figura 19.

A amostra Brasgel natural apresentou, após o tratamento ácido, apenas uma única fase, mas quando a mesma sofreu a ativação básica foi observado a formação de dois produtos distintos, desta forma pode-se concluir que a sua formação é dependente do tempo de ativação.

Após análise de todos os resultados apresentados neste item, pode-se afirmar que tanto o processo de ativação ácida e básica forneceram produtos quimicamente diferentes do material natural. O produto final é dependente do tipo de ativação: as amostras ativadas sob condições ácidas são quimicamente diferentes das ativadas sob condições básicas. A amostra Brasgel natural, quando submetida ao tratamento básico, forma produtos diferentes dependendo do tempo de reação, este comportamento não foi observado para a amostra Argel.

4. PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Após comprovação experimental da obtenção de catalisadores modificados de argila, estes foram testados em reações de transesterificação para a obtenção do biodiesel.

Foram empregadas neste trabalho duas rotas sintéticas distintas para a produção de biodiesel: sob refluxo (rota 1) e utilizando um reator de aço inox cedido pelo professor do CEFET-MG, Emerson Pedroso (rota 2). A rota sintética 2 proposta foi realizada sob duas condições experimentais diferentes, (a) o reator foi aquecido diretamente sob uma chapa aquecedora e (b) o reator foi aquecido em um banho de óleo.

Para avaliar a eficiência das rotas propostas, foi utilizado em cada uma delas um catalisador já conhecido, citado em literaturas específicas da área e que apresenta grande eficiência de conversão, o óxido de cálcio.

Todas as sínteses descritas foram acompanhadas por cromatografia de camada delgada (CCD). Esta técnica foi utilizada para avaliar a formação ou não do produto final, o biodiesel.

4.1. Rotas sintéticas

4.1.1. Rota 1: Produção por refluxo

A síntese foi realizada adicionando-se a um balão de fundo redondo de 250mL: 50mL de óleo de soja Soya, 80mL de metanol e massas variadas de catalisador. As massas de catalisador foram escolhidas aleatoriamente, já que não foram encontradas referências para serem seguidas. O sistema foi mantido em banho-maria, sob agitação, a uma temperatura média de 85°C por tempos variados (Tabela 10). Para promover o aquecimento, utilizou-se uma chapa aquecedora da marca IKA modelo C-MAC HS7. O desenho esquemático da montagem realizada é representado pela figura 20.

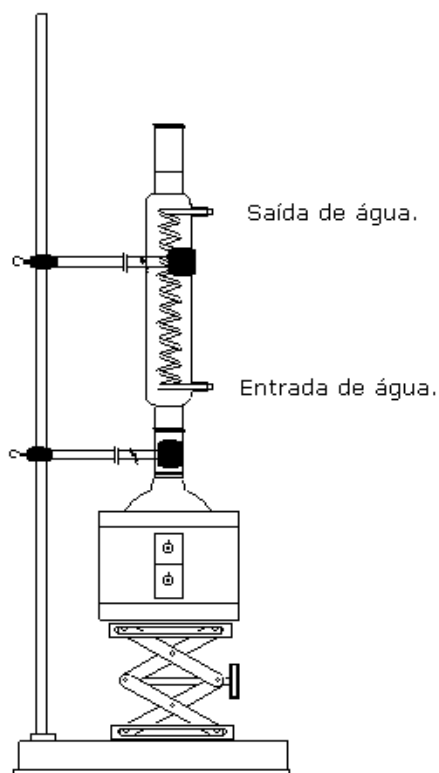


Figura 21 - Montagem para a rota que emprega refluxo.

Tabela 10 - Massas de catalisador e tempos de reação para a produção de biodiesel.

CATALISADOR	MASSA DO CATALISADOR (g)	TEMPO DE REAÇÃO (HORAS)
Argel ácida 1	2,0152	3
Argel ácida 2	2,0025	3
Argel básica 2	3,0374	5
Argel natural	3,0168	3
Brasgel ácida 1	3,0006	5
Brasgel ácida 2	3,0054	5
Brasgel básica 2	3,0155	5
Brasgel natural	3,0214	5
CaO	1,0058	2

4.1.2. Rota 2: Produção em reator

4.1.2.1. Aquecimento em chapa aquecedora

Foram adicionados ao reator (Figura 21): 50mL de óleo de soja Soya, 80mL de metanol e catalisador. As misturas cujos catalisadores escolhidos e tempos de reação encontram-se na tabela 11, permaneceram sob agitação constante e temperatura média de 80°C durante todo o período de reação.



Figura 22 - Reator de aço inoxidável.

Tabela 11 - Massas de catalisador e tempos de reação para a produção de biodiesel em reator.

CATALISADOR	MASSA DO CATALISADOR (GRAMAS)	TEMPO DE REAÇÃO (HORAS)
Argel ácida 2	3,0157	5
Argel básica 1	3,0025	5
Brasgel ácida 2	3,0008	5
Brasgel básica 2	3,0049	5
CaO	1,0087	2

4.1.2.2. Aquecimento em banho de óleo

Foram adicionados ao reator (Figura 21): 50mL de óleo de soja Soya, 80mL de metanol e catalisador. O banho com óleo vegetal (soja) foi feito para que temperaturas mais elevadas (acima de 100°C) pudessem ser alcançadas. As misturas cujos catalisadores escolhidos e tempos de reação encontram-se na tabela 12, permaneceram sob agitação constante e temperatura média de 140°C durante todo o período de reação.

Tabela 12 - Massas de catalisador e tempos de reação para a produção de biodiesel em reator sob banho de óleo.

CATALISADOR	MASSA DO CATALISADOR (GRAMAS)	TEMPO DE REAÇÃO (HORAS)
Argel ácida 2	2,0066	3
Argel básica 1	2,0122	3
Brasgel ácida 2	2,0015	3
Brasgel básica 2	2,0084	3
CaO	1,0006	2

4.2. Cromatografia de camada delgada

A Cromatografia de Camada Delgada (CCD) baseia-se no movimento, por capilaridade, de uma fase móvel sobre uma fase estacionária suportada em uma placa de vidro, plástico ou metal. Tipicamente, as separações em camada delgada são realizadas sobre uma placa de vidro que é recoberta com uma camada fina e aderente de partículas finamente divididas (normalmente sílica fundida) formando a fase estacionária. Já a fase móvel pode ser composta de um ou mistura de solventes, conforme a natureza da amostra.

O desenvolvimento da placa é o processo pelo qual a amostra é arrastada através da fase estacionária pela fase móvel. A forma mais comum de desenvolver uma placa é colocar uma gota da amostra próximo a uma das extremidades da placa e marcar sua posição com um lápis. A placa é, então, colocada em um recipiente saturado com vapores do

solvente (figura 22). Após a fase móvel ter atravessado metade ou dois terços do comprimento da placa, esta é removida do recipiente e secada. As posições dos componentes são determinadas de diversas formas, sendo dois métodos os mais comuns: aspersão com solução de iodo ou ácido sulfúrico (ambos reagem com compostos orgânicos formando produtos de cor amarelada); e incorporação de um material fluorescente na fase estacionária (a placa é posteriormente examinada sob a luz ultravioleta) (SKOOG, 2006).

As vantagens de se empregar placas de camada delgada em experimentos exploratórios são a velocidade de obtenção dos resultados e o baixo custo (SKOOG, 2006).

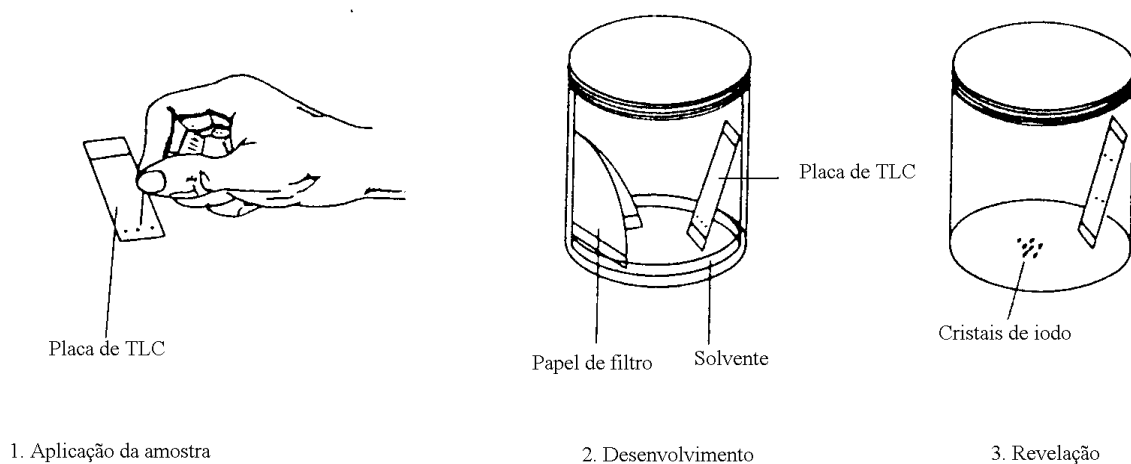


Figura 23 - Desenvolvimento em Cromatografia de Camada Delgada (CCD).

4.2.1. Condições experimentais

Os testes em CCD foram realizados em sílica fundida suportada em placas de vidro e fase móvel composta por hexano e acetato de etila na proporção 19:1, respectivamente, e as amostras, diluídas em clorofórmio, foram aplicadas com auxílio de capilares de vidro.

4.3. Resultados experimentais

4.3.1. Rotas sintéticas:

O objetivo deste trabalho foi de verificar a atividade das argilas quimicamente modificadas na reação de produção de biodiesel, portanto, não se estudou as taxas de conversões, nem os fatores experimentais que podem ser alterados para melhorar o rendimento das reações.

Desejava-se verificar somente a funcionalidade dos materiais para tal reação. Para avaliar a eficiência da rota e das condições experimentais foi empregado o óxido de cálcio para produzir biodiesel.

4.3.1.1. Rota 1: Produção por refluxo

a) Catalisador – óxido de Cálcio

Estudos mostram que óxido de cálcio (CaO) é rapidamente hidratado e adsorve gases do ar. Isto significa que os sítios ativos da superfície do CaO são contaminados com CO₂ e água (ZABETI, 2009). A fim de evitar redução da atividade catalítica do CaO, o catalisador foi tratado termicamente a 700°C para que ocorresse sua desidratação e dessorção de CO₂ antes que aquele fosse utilizado na reação. Após este tratamento térmico o CaO foi inserido ao meio reacional. Sob tais condições experimentais houve conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos evidenciada pela formação de glicerina. Esta permaneceu dissolvida na fase alcoólica, que foi adicionada em excesso, tornando-a de coloração âmbar. Este resultado foi confirmado pela CCD, item 5.3.2.

b) Catalisador- Argilas modificadas

Para as sínteses utilizando as argilas, nas mesmas condições reacionais empregadas na síntese de biodiesel usando como catalisador o óxido de cálcio, não foi observado a reação de transesterificação, pois não houve formação de glicerina. Sendo assim, a fase alcoólica permaneceu límpida. Este resultado foi confirmado pela CCD, item 5.3.2.

Pode-se considerar que a rota empregada na síntese é válida, visto que houve conversão no meio contendo CaO como catalisador, mas

possivelmente não era a rota mais aconselhável para a produção do biodiesel utilizando as argilas modificadas como catalisadores. Sendo assim, empregou-se condições mais energéticas ao meio reacional para que seja possível verificar a atividade catalítica das argilas.

4.3.1.2. Rota 2: Produção em reator

4.3.1.2.1. Aquecimento em chapa aquecedora

As tentativas de produção de biodiesel utilizando um reator e aquecimento sob uma chapa aquecedora visavam fornecer ao meio reacional condições um pouco mais severas que a condição imposta anteriormente (refluxo): manter os reagentes sob a pressão gerada a partir do vapor de metanol durante o aquecimento. Entretanto, assim como descrito anteriormente, o meio reacional que continha o óxido de cálcio foi observado a formação de biodiesel, mas nas síntese onde se empregou as argilas modificadas, nenhuma reação química foi observada. Mais uma vez o parâmetro para a verificação de produção de biodiesel foi a coloração da fase alcoólica pela dissolução da glicerina formada na reação. Este resultado foi confirmado pela CCD, item 5.3.2.

Esta rota empregada apresenta pontos negativos tais como: a área de contato do reator com a chapa aquecedora era muito pequena; o aquecimento não foi uniforme por todo o reator e a temperatura máxima não ultrapassou 80°C, temperatura mais baixa do que a obtida pelo banho-maria na montagem do refluxo. A fim de corrigir esses erros e submeter o meio reacional a condições mais severas, providenciou-se um banho de óleo.

4.3.1.2.2. Aquecimento em banho de óleo

No intuito de submeter os reagentes a um meio reacional ainda mais severo, preparou-se um banho de óleo vegetal. Este é capaz de atingir temperaturas superiores a 100°C (temperatura de ebulição dos óleos vegetais varia entre 260 a 399°C) e, através das paredes do reator, é possível conduzir o calor gerado aos reagentes de forma homogênea, pois cobre toda a extensão do reator.

Após o sistema atingir o equilíbrio térmico em torno de 140°C, deixou-se que a reação se processasse por 3 horas sob agitação. A pressão interna do reator atingiu uma pressão de 20 bar (19,7 atm) devido ao vapor formado pelo metanol. Sob estas condições, tanto o óxido de cálcio, quanto as argilas básicas e ácidas formaram o biodiesel, entretanto, esta última não converteu totalmente os ácidos graxos em ésteres. Para esta conversão total seria necessário, possivelmente, maior tempo de reação. Os testes qualitativos com os biocombustíveis obtidos foram confirmados pela CCD, item 5.3.3.

4.3.2. Cromatografia de camada delgada

O emprego da cromatografia de camada delgada (CCD) neste trabalho visava verificar se houve ou não a reação de formação do biodiesel. A fase móvel escolhida (hexano e acetato de etila 19:1) não é completamente apolar, pois o acetato de etila é uma substância polar e confere a esta mistura certa polaridade. Esta característica é extremamente importante para que ocorra interação entre o biodiesel, que neste caso são ésteres metílicos, e a fase móvel promovendo uma boa separação das frações.

A CCD foi empregada para avaliar a formação do biodiesel a partir das rotas sintéticas empregando o sistema sob refluxo e o reator de ácido inox.

Na rota sintética sob refluxo, somente o produto obtido a partir da catálise com o CaO foi identificado com sendo o biodiesel, pois o RF ou o deslocamento da mancha foi diferente da mancha que representa o reagente inicial, óleo vegetal de soja, como mostra a figura 23. Os produtos obtidos a partir da síntese utilizando a Argel ácida 1 e Brasgel ácida 1 tiveram valores de RF iguais ao do óleo de soja virgem, sendo assim, pode-se dizer que não houve formação de um novo produto e, portanto, não ocorreu a reação de transesterificação do óleo produzindo biodiesel (Figura 23). A tabela 13 especifica os valores de RF de todos os produtos obtidos a partir do refluxo.



Figura 24 - Placa de CCD. (a) Comportamento do óleo virgem, (b) biodiesel produzido utilizando CaO como catalisador, (c) produto da síntese sob refluxo utilizando a Argel ácida 1 e (d) Brasgel ácida 1.

Tabela 13 - Valores de RF para os produtos obtidos a partir do refluxo.

PRODUTO	RF (cm)
Óleo Virgem	3,4
Argel ácida 1	3,4
Argel ácida 2	3,4
Argel básica 2	3,4
Argel natural	3,4
Brasgel ácida 1	3,4
Brasgel ácida 2	3,4
Brasgel básica 2	3,4
Brasgel natural	3,4
CaO	5,3

Na rota sintética empregando o reator sob agitação e aquecimento diretamente sob a chapa aquecedora foi observado que somente na rota que empregava o óxido de cálcio formou-se o biodiesel. O comportamento dos produtos obtidos utilizando as argilas se assemelha ao mostrado na

figura 23c e d. Os valores de FR para os produtos desta síntese encontram-se na tabela 14.

Tabela 14 - Valores de RF para os produtos obtidos a partir do reator aquecido diretamente sobre a chapa aquecedora.

PRODUTO	RF (cm)
Óleo Virgem	3,9
Argel ácida 2	3,9
Argel básica 1	3,9
Brasgel ácida 2	3,9
Brasgel básica 2	3,9
CaO	5,8

Nas sínteses onde o reator foi aquecido por um banho de óleo e as temperaturas de reação foram de 140°C, houve conversão dos ácidos graxos em ésteres metílicos empregando tanto como catalisador a argila ativada em meio ácido, quanto a ativada em meio básico. A principal evidência dessa conversão foi a coloração da fase alcoólica pela dissolução da glicerina formada. A fim de verificar se as conversões foram completas, fez-se a análise cromatográfica em camada delgada dos produtos obtidos. A figura 24 ilustra o comportamento do produto final das sínteses de biodiesel empregando os catalisadores Argel básica 1 (Figura 24 (c)) e Argel ácida 2 (Figura 24 (b)) em comparação ao óleo virgem (Figura 24 (a)).



Figura 25 - Placa de CCD. Comportamento do óleo virgem (a) e do produto da síntese em banho de óleo utilizando a Argel ácida 2 e (b) Argel básica 1 e (c).

Nos resultados obtidos com as argilas ácidas a coloração da fase alcoólica havia sido menos intensa do que com as argilas básicas, suspeitava-se que a conversão teria sido menor na catalise ácida. Nota-se, por meio da análise da figura 24, que a conversão ácida foi incompleta, pois uma fração da alíquota aplicada sobre a placa de CCD teve o mesmo RF do reagente inicial (Tabela 15), o óleo vegetal de soja, e a outra fração apresentou um valor de RF maior. Qualitativamente falando, as argilas básicas tiveram uma maior taxa de conversão do que as argilas ácidas. Tal fato é comprovado pelas áreas das manchas na placa: na catalise básica, a área da mancha que representa o biodiesel é muito maior do que a área da respectiva mancha obtida a partir da catalise ácida.

Tabela 15 - Valores de RF dos produtos obtidos a partir do reator em banho de óleo.

PRODUTO	RF (cm)
Óleo Virgem	3,8
Argel ácida 2	3,8 e 5,8
Argel básica 1	3,8 e 5,8
Brasgel ácida 2	5,8
Brasgel básica 2	5,8
CaO	5,8

5. CONCLUSÃO

As argilas selecionadas, Argel e Brasgel, foram modificadas com sucesso por meio dos tratamentos com ácido clorídrico 6 mol.L^{-1} e KOH 50% m/v. Estas modificações foram comprovadas pelas técnicas de TG e difração de raios X e, para o caso das argilas modificadas sob condições ácidas, a determinação do teor de acidez comprovou a sua ativação ácida. As amostras básicas de ambas as argilas, quando comparadas com as amostras ácidas, foram as que apresentaram maiores mudanças com relação a estabilidade térmica e modificação do perfil cristalino.

Quanto à aplicabilidade das argilas quimicamente tratadas na produção de biodiesel, estas necessitam de meios reacionais mais severos (altas temperaturas, alta pressão e longo tempo de reação), diferentemente do óxido de cálcio, que pode ser usado como catalisador heterogêneo na reação de produção de biodiesel em condições de temperatura e pressão amenas, além de períodos de reações mais curtos. Entretanto, quando se analisa apenas as argilas modificadas, as básicas apresentam maiores taxas de conversão considerando as mesmas condições de síntese.

Por se tratar de um assunto atual e que possui grande número de pesquisas em andamento, este trabalho ainda apresenta diversas vertentes que podem ser estudadas e otimizadas. Pode-se estudar o comportamento de outros tipos de argilas ou outros materiais com potencial catalítico, além disso, outras propostas de rotas sintéticas podem ser verificadas, a fim de tornar a produção de biodiesel por meio de catalisadores heterogêneos naturais mais baratas e conseqüentemente mais viável à produção em larga escala.

6. REFERÊNCIAS:

ANP. Biodiesel 2010.

BASHA, S. A., GOPAL, K. R. e JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.13, n.6 - 7, p.1628 - 1634. 2009.

CALADO, C. R. Compostos de Coodenação de Tungstênio (VI) com EDTA - Estudo Cristalográfico e Cinético e a Estrutura Cristalina de um Composto de Coodenação de Molibdênio (V) com EDTA.. Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, 2003.

CÂMARA, G. M. S. Biodiesel Brasil - Estado Atual da Arte. Piracicaba: 26 p. 2006.

COELHO, A. C. V. e SANTOS, P. D. S. Argilas Especiais: O que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v.30, n.1, p.146-152. 2007.

CORTELETI, M. A. Combustível Verde. **Indústria de Minas**. Belo Horizonte: 22-27 p. 2009.

DABDOUB, M. J., BRONZELL, J. L. e RAMPINLL, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v.32, n.3. 2009.

FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S. e SCABIO, A. Biodiesel de soja: Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v.28, n.1, p.19-23. 2005.

FROEHNER, S. e LEITHOLD, L. Transesterificação de óleos vegetais: caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. **Química Nova**, v.30, n.8, p.2016-2019. 2007.

GOLDEMBERG, J. Biomassa e Energia. **Química Nova**, v.32, n.3, p.582 - 587. 2009.

GRANADOS, M. L., ALONSO, D. M., ALBA-RUBIO, A. C., MARISCAL, R., OJEDA, M. e BRETTEES, P. Transesterification of Triglycerides by CaO: Increase of the Reaction Rate by Biodiesel Addition. **Energy & Fuels**, n.23, p.2259–2263. 2009.

GUIMARÃES, A. M. F., CIMINELLI, V. S. T. e VASCONCELOS, W. L. Adsorção de íons cádmio em argila bentonítica funcionalizada. **XXI ENTMME**. 2005.

HAMEED, B. H., LAI, L. F. e CHIN, L. H. Production of biodiesel from palm oil (*Elaeis guineensis*) using heterogeneous catalyst: An optimized process. **Fuel Processing Technology**, v.90, n.4, p.606-610. 2009.

JÚNIOR, J. F., KALTNER, F. J., AZEVEDO, G. F. P. e CAMPOS, I. A. **Biodiesel: Porque tem que ser dendê**. Belém, PA: Embrapa Amazônia Oriental. 2006. 205 p.

LINGFENG, C., GUOMIN, X., BO, X. e GUANGYUAN, T. Transesterification of Cottonseed Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Solid Basic Catalysts. **Energy & Fuels**, v.21, n.6, p.3740–3743. 2007.

LÔBO, I. P., FERREIRA, S. L. C. e CRUZ, R. S. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608. 2009.

MAGALHÃES, A. G. Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimentos contendo escórias de alto-forno. Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2007. 268 p.

MARCHETTI, J. M., MIGUEL, V. U. e ERRAZU, A. F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. **Fuel Processing Technology**, v.89, n.8, p.740-748. 2008.

NETO, E. T. e NETO, A. A. T. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v.32, n.3, p.809-817. 2009.

NEVES, L. P. Boletim Mensal do Biodiesel. 2010 2010.

RINALDI, R. G., C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A.V.; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: Uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de Química Geral. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1374 - 1380. 2007.

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

SERIO, M. D., TESSER, R., PENGMEI, L. e SANTACESÁRIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuels**, v.22, p.207 - 217. 2008.

SILVA, A. A., PEREIRA, K. R. O., RODRIGUES, M. G. F. e VALENZUELA-DIAZ, F. R. Caracterização de duas Argilas Esmectíticas do Município de Boa Vista-PB/ Sítio Juá. . **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**. 2006.

SKOOG, A. D., HOLLER, F. J. e NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman. 2002

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. e CROUCH, S. R. **Fundamento de Química Analítica**. Sao Paulo: Cengage Learning. 2006. 999 p.

TEIXEIRA NETO, E. e TEIXEIRA NETO, A. A. Modificação química de argilas: Desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v.32, n.3, p.809-817. 2009.

WENDLAND, W. W. **Termal Analysis**. New York: John Wiley & Sons. 1986

ZABETI, M., DAUD, W. M. A. W. e AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**, v.90, n.6, p.770 - 777. 2009.