



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PÁRAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

**BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE ALGODÃO
UTILIZANDO ARGILA NATURAL E IMPREGNADA COM
ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO COMO CATALISADOR**

JANAÍNA CONSTANTINO MARINHO

CAMPINA GRANDE - PB

2018

JANAÍNA CONSTANTINO MARINHO

**BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE ALGODÃO
UTILIZANDO ARGILA NATURAL E IMPREGNADA COM
ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO COMO CATALISADOR**

Trabalho de conclusão de Curso para o Programa de Graduação em Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para obtenção do título de Graduada em Química Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kátya Dias Neri

Campina Grande - PB De

2018

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

M338b Marinho, Janaina Constantino.
Biodiesel obtido a partir do óleo de algodão utilizando argila natural e impregnada com óxido de molibdênio como catalisador [manuscrito] / Janaina Constantino Marinho. - 2018.
43 p. : il. colorido.
Digitado.
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.
"Orientação : Profa. Dra. Kátia Dias Neri, Departamento de Química - CCT."
1. Biodiesel. 2. Óleos vegetais. 3. Algodão. 4. Argila. I.
Título
21. ed. CDD 662.88

JANAÍNA CONSTANTINO MARINHO

BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO DE ALGODÃO UTILIZANDO ARGILA
NATURAL E IMPREGNADA COM ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO COMO
CATALISADOR

Trabalho de conclusão de Curso para o
Programa de Graduação em Química
Industrial da Universidade Estadual da
Paraíba, como requisito para obtenção do
título de Graduada em Química
Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kátya Dias Neri

Aprovado em 10/12/2018

BANCA EXAMINADORA

Kátya Dias Neri

Prof^a. Dr^a. Kátya Dias Neri

DQ/CCT/UEPB

(Orientadora)

Adriana Valéria Arruda Guimarães

Prof^a. Dr^a. Adriana Valéria Arruda Guimarães

DQ/CCT/UEPB

(Examinador interno)

Wanessa Karla Gomes Severo

Me. Wanessa Karla Gomes Severo

UAEQ/CCT/UFCG

(Examinadora externa)

DEDICATÓRIA

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Kátya Dias Neri pela oportunidade concedida e pela valiosa contribuição na minha formação e desenvolvimento acadêmico.

A William de Paiva pelo incentivo, paciência, amizade e momentos de descontração.

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

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

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

Rubem Alves

Título: BODIESEL OBTIDO A PARTIR DO ÓLEO ALGODÃO UTILIZANDO ARGILA NATURAL E IMPREGNADA COM ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO

Autora: Janaína Constantino Marinho

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Kátya Dias Neri

RESUMO

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel de petróleo por possuir características favoráveis ao consumo por ser derivado de fontes limpas e renováveis, não possuindo compostos responsáveis pelo efeito estufa. O biodiesel pode ser sintetizado através da reação de transesterificação e/ou esterificação utilizando monoálcool na presença de catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos. Muito tem se pesquisado sobre catalisadores heterogêneos para aplicação em biodiesel, por este possuir a possibilidade de reuso e permitindo a utilização de diversas fontes lipídicas. Portanto, este trabalho teve como objetivo utilizar argila na forma natural e impregnada com óxido de molibdênio como catalisadores na obtenção de biodiesel utilizando óleo de algodão pela reação de transesterificação na rota etílica. O material argiloso foi impregnado com óxido de molibdênio através da dispersão física e foram caracterizados por Difração de Raios X, Energia Dispersiva de Raios X e Espectroscopia de Energia Dispersiva. Através dos resultados obtidos das caracterizações do material argiloso, constatou-se êxito na impregnação do metal na estrutura da argila. Os biodieseis sintetizados foram submetidos à análise de viscosidade e cromatografia gasosa. Comparando os resultados dos biodieseis houve uma redução de 45,91% na viscosidade utilizando a argila quimicamente modificada com óxido de molibdênio como catalisador e conversão do óleo em éster de 43,13% de acordo com a análise cromatográfica.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel, Catalisador, Argila.

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

Authoress: Janaína Constantino Marinho

Advisor: Prof^a. Dr^a. Kátya Dias Neri

ABSTRACT

Biodiesel is an alternative fuel to petroleum diesel because it has characteristics favorable to consumption because it is derived from clean and renewable sources and does not have compounds responsible for the greenhouse effect. Biodiesel can be synthesized through the transesterification and / or esterification reaction using monoalcohol in the presence of homogeneous and / or heterogeneous catalysts. Much has been researched on heterogeneous catalysts for application in biodiesel, since it possesses the possibility of reuse and allows the use of several lipid sources. Therefore, the objective of this work was to use clay in the natural form and impregnated with molybdenum oxide as catalysts in the production of biodiesel using cotton oil by the reaction of transesterification in the ethylic route. The clayey material was impregnated with molybdenum oxide through physical dispersion and were characterized by X-ray Diffraction, X-ray Dispersive Energy and Dispersive Energy Spectroscopy. Through the results obtained from the characterization of the clay material, it was verified the impregnation of the metal in the clay structure. The synthesized biodiesels were submitted to viscosity analysis and gas chromatography. Comparing the biodiesel results, there was a 45.91% reduction in viscosity using the chemically modified clay with molybdenum oxide as catalyst and conversion of the oil to ester of 43.13% according to the chromatographic analysis.

KEYWORDS: Biodiesel, Catalyst, Clay.

LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BI	Bentogel – J Impregnada
BN	Bentogel – J Natural
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EDX	Energia Dispersiva de Raios X
LCM	Laboratório de Caracterização de Materiais
LQB	Laboratório de Química e Biomassa
MCM - 41	Mobil Composition of Matter nº 41
MoO ₃	Óxido de Molibdênio
SiO ₄	Silicato tetraédrico
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Reação de transesterificação.....	17
Figura 2:	Estrutura da bentonita.....	20
Figura 3:	Bentonitas em meio aquoso.....	21
Figura 4:	Síntese do biodiesel.....	28
Figura 5:	Curvas de Difração de Raios X das argilas: (a) BN e (b) Bl.....	29
Figura 6:	Espectroscopia de energia dispersiva das argilas: (a) BN e (b) Bl.	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Argilas analisadas com seus respectivos espaçamentos basais.....	31
Tabela 2: Composição química referente às argilas: (BN) e (BI).....	31
Tabela 3: Viscosidade cinemática e teores de ésteres.....	33

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO.....	13
1.1	OBJETIVOS.....	14
1.1.1	Objetivo geral.....	14
1.1.2	Objetivos específicos.....	14
2.0	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1	BIODIESEL.....	15
2.2	ÓLEOS VEGETAIS.....	15
2.2.1	Algodão.....	16
2.3	SÍNTESE DO BIODIESEL.....	17
2.3.1	Transesterificação.....	17
2.4	CATALISADORES HETEROGÊNEOS.....	19
2.4.1	Argilas.....	19
2.4.1.1	Argila Bentonítica.....	20
2.4.2	Impregnação.....	21
2.5	CARACTERIZAÇÕES.....	23
2.5.1	Caracterizações dos materiais argilosos.....	23
2.5.1.1	Difratometria de Raios X.....	23
2.5.1.2	Energia Dispersiva de Raios X (EDX).....	23
2.5.1.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	24
2.5.2	Caracterização do Óleo e dos Biodieseis.....	24
2.5.2.1	Viscosidade Cinemática.....	24
2.5.2.2	Cromatografia Gasosa.....	24
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1	MATERIAIS.....	25

3.1.1	Materiais argilosos.....	25
3.1.2	Impregnação do Metal na Argila.....	25
3.1.3	Síntese do Biodiesel.....	25
3.2	METODOLOGIA.....	25
3.2.1	ETAPA 1 - Impregnação do Metal na Argila Natural	26
3.2.2	ETAPA 2 - Caracterização dos Catalisadores.....	26
3.2.3	ETAPA 3 - Síntese do Biodiesel.....	27
3.2.4	ETAPA 4 - Caracterização do Óleo e dos Biodieseis.....	28
3.2.4.1	Viscosidade Cinemática.....	28
3.2.4.2	Cromatografia Gasosa.....	28
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1	Difração de Raios X.....	29
4.2	Energia Dispersiva de Raios X (EDX)	31
4.3	Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	32
4.4	Viscosidade Cinemática.....	33
4.5	Cromatografia Gasosa.....	34
5.0	CONCLUSÕES.....	36
6.0	REFERÊNCIAS.....	37

1.0 INTRODUÇÃO

O consumo de energia tem crescido desde a revolução industrial até os dias atuais em função do desenvolvimento das indústrias produtoras de bens e combustíveis para atender o transporte e as necessidades residenciais. A economia e o crescimento industrial, hoje, são baseados nos recursos naturais (petróleo) que é altamente poluente e necessita de fontes alternativas que substitua esses recursos naturais.

Como alternativa em substituição ao diesel de petróleo, o biodiesel pode ser utilizado total ou parcialmente em motores ciclodiesel automotivos (caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc.) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc.).

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

A transesterificação é o processo mais utilizado para a produção de biodiesel. Consiste numa reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com o álcool comum (etanol) ou o metanol, estimulada por um catalisador homogêneo ou heterogêneo, da qual também se extrai a glicerina que é um produto com aplicações diversas na indústria química (SILVA *et al.*, 2007).

Os catalisadores heterogêneos vêm sendo alvo de diversos estudos de pesquisadores por possuir facilidade de separação do catalisador no meio reacional, possibilitar reaproveitamento do catalisador e diminuição dos problemas de corrosão, para produzir ésteres metílicos de ácidos graxos (CORMA *et al.*, 1998). Dentre os materiais que podem atuar como catalisador heterogêneo pode-se citar as argilas quimicamente tratadas. Esses materiais necessitam de uma fase ativa na estrutura devido os suportes catalíticos geralmente serem inativos cataliticamente e necessitarem de um tratamento químico para que possam ser aplicados como catalisadores (SILVA, 2011).

Neste trabalho foi sintetizado biodiesel utilizando como catalisador argila

bentonítica sódica na forma natural e quimicamente tratada com óxido de molibdênio (MoO_3) a partir da reação de transesterificação, utilizando óleo de algodão.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar biodiesel utilizando argila bentonítica sódica na forma natural e impregnada com MoO_3 a partir da reação de transesterificação, utilizando óleo de algodão como matéria-prima.

1.1.2 Objetivos específicos

- Analisar através das caracterizações aspectos das amostras das argilas como: composição química, fases estruturais, entre outras, fornecidas para o desenvolvimento deste trabalho;
- Promover o tratamento químico através do processo de impregnação com óxido de molibdênio a argila bentonítica;
- Comparar os resultados obtidos através das caracterizações de Difração de Raios X, Energia Dispersiva de Raios X e Espectroscopia de Energia Dispersiva das argilas na forma natural e quimicamente tratada (impregnada);
- Avaliar os catalisadores na síntese de biodiesel através da viscosidade cinemática e conversão do óleo vegetal em éster utilizando a análise cromatográfica.

2.0 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIODIESEL

A utilização de combustíveis que reduzissem a poluição é uma alternativa promissora para diminuição do efeito estufa. Os combustíveis renováveis são alternativos aos combustíveis fósseis, pois estes não poluem o meio ambiente. Biocombustíveis derivados de óleos vegetais são alternativos em substituição a combustíveis fósseis e também pode-se dizer que é um combustível livre de enxofre (GOYAL *et al.*, 2008; MA e HANNA, 1999).

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

O biodiesel é uma mistura de ésteres de alquilo de ácido graxo e pode ser utilizado em motores diesel convencionais, que necessitam de poucas modificações. A síntese do biodiesel é derivada de processos químicos como a reação de transesterificação e esterificação. A transesterificação é uma reação baseada em utilizar óleo vegetal e outros ácidos graxos como matéria prima. A reação de transesterificação é um método comum utilizado para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais (MARCHETTI *et al.*, 2007; FUKUDA *et al.*, 2001).

O biodiesel pode ser produzido por óleos vegetais classificados como óleo comestíveis e não comestíveis. Óleos comestíveis para o biodiesel incluem o óleo de soja, algodão, canola, girassol, amendoim, óleo de palma e óleos vegetais não comestíveis incluem pinhão manso, polanga, pongamia, etc.

No Brasil, a produção de biodiesel é administrada pelo uso de óleos vegetais, onde o óleo de soja exibe sua maioria com uma média de 78,06% ao mês, precedido do óleo de algodão com 3,29% ao mês (PEREIRA, 2010).

O biodiesel possui a desvantagem de se degradar no prazo de 21 dias, em contato com o ar úmido (LEUNG *et al.*, 2006).

2.2 ÓLEOS VEGETAIS

A síntese do biodiesel depende da qualidade e do tipo de óleos vegetais. A composição química do óleo vegetal influencia como um parâmetro no processo

de conversão. A maioria dos óleos vegetais possui em cerca de 90 a 98% de triglicerídeo (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; HELWANI *et al.*, 2009).

As composições químicas dos óleos vegetais variam com o cultivo e as condições geográficas (VIJAY *et al.*, 2006; AKBAR *et al.*, 2009).

O óleo vegetal por possuir uma alta viscosidade, é necessário o ajuste de modo a eliminar qualquer problema no motor e é comparado ao diesel fóssil pelo número de cetano. Dentre os problemas que geralmente aparecem após longos períodos de utilização do óleo, destacam-se a formação de depósitos de carbono por combustão incompleta, a diminuição da eficiência de lubrificação do óleo pela ocorrência de polimerização (no caso de óleos poli-insaturados) e a atomização ineficiente e/ou entupimento dos sistemas de injeção (PETERSON *et al.*, 1983; PRYDE, 1983; MA e HANNA, 1999).

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

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

Entre estas oleaginosas, neste trabalho foi utilizado o óleo de algodão como matéria prima. Obtendo como vantagem da semente do algodão não competir com a indústria alimentícia.

2.2.1 Algodão

O algodão, considerado como a mais importante das fibras têxteis, naturais ou artificiais, possui também uma grande característica para a indústria sendo extraído de seu caroço o óleo que pode ser utilizado para produção de biocombustíveis. O algodão é a matéria fibrosa que envolve as sementes do algodoeiro, e embora macia, suas fibras apresentam boa resistência a esforços de tração, o que permitiu sua utilização na confecção de tecidos.

A semente de algodão contém de 14 a 25% em média de óleo, o qual 1-2% é de ácido graxo mirístico, 18-25% de palmítico, 1-25% de esteárico, 1-2 de palmitoléico, 17- 38% de oléico e 45-55% de linoléico (Sousa *et al.*, 2014).

O algodoeiro é uma planta de clima quente, recomendado para as regiões Nordeste e Centro-Oeste do Brasil, período vegetativo que varia de 5 a 7 meses, conforme a quantidade de calor recebida, nunca ultrapassando o limite inferior de 14 °C, e exige verões longos, quentes e bastante úmidos (FABIANO, 2012).

A semente de algodão é considerada uma das mais importantes fontes de óleo, sendo o óleo de algodão mais antigo produzido industrialmente no Brasil (FABIANO, 2012).

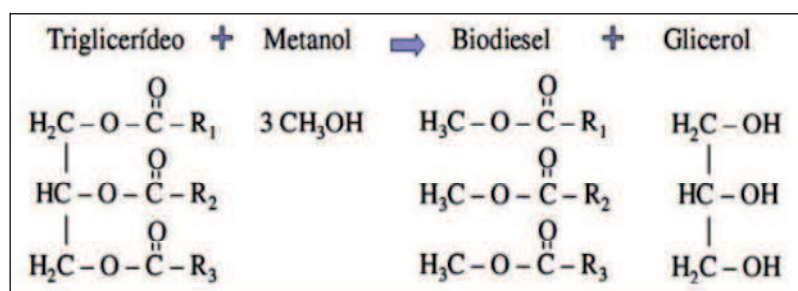
2.3 SÍNTESE DO BODIESEL

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

2.3.1 Transesterificação

Transesterificação é a reação química que ocorre entre um triglicerídeo e um álcool produzindo o éster (biodiesel) e a glicerina (substância muito empregada em indústrias farmacêuticas e de cosméticos). Essa reação descrita na Figura 1 ocorre a partir de óleos vegetais ou gordura animal (triglicerídeos) produzindo propriedades semelhantes ao diesel de petróleo.

Figura 1: Reação de transesterificação.



Fonte: GOMES (2009).

A reação de transesterificação consiste na quebra das moléculas do triacilglicerídeo, primeiramente com a formação em diglicerídeo e depois em monoglicerídeo promovendo a formação de 3 mol de éster (ZHANG, 2003). Esta reação pode ser influenciada através de fatores como: a pureza dos reagentes, tipo

do álcool, tipo e a quantidade de catalisador, razão molar óleo: álcool, agitação da mistura, temperatura e o tempo da reação.

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

Moura *et al.* (2012a) sintetizaram biodiesel utilizando catalisador do tipo ZnO, CuO e CeO₂ suportados em argilas na reação de transesterificação. Na síntese de biodiesel foi utilizado um reator PARR a 200° C. Foi analisada a redução de viscosidade como indicativo de conversão do óleo vegetal em éster. O biodiesel que obteve menor viscosidade foi utilizando a argila na forma natural impregnada com zinco com duração de 4 horas de síntese.

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

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

Geralmente na reação de transesterificação por rota homogênea são utilizados os reagentes: hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH) e metóxido de sódio (NaOCH₃). A reação utilizando esses reagentes ocorre de maneira rápida e pode ser realizada a temperatura ambiente, em um curto intervalo de tempo. No entanto, estes reagentes não convertem ácidos graxos livres em ésteres promovidos pela reação de saponificação (formação de sabão) (MILINSK, 2007).

Para suprir com as desvantagens que ocorre na utilização da rota

homogênea, estudos focam na síntese e aplicação de catalisadores por meio da reação heterogênea.

2.4 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Catalisadores heterogêneos podem ser utilizados na reação de transesterificação ou esterificação podendo ser do tipo ácido ou básico. A seleção de um catalisador heterogêneo depende da sua atividade catalítica, custo e disponibilidade, bem como do tipo de matéria-prima e as condições de funcionamento (HELWANI *et al.*, 2009).

Catalisadores heterogêneos possuem excelentes propriedades catalíticas que os tornam adequados para a produção de biodiesel. A utilização destes catalisadores faz com que o processo de transesterificação seja econômico e ambientalmente correto. Também vale a pena mencionar que os ácidos sólidos favorecem esterificação e transesterificação em reações simultâneas e possuem uma grande importância para a produção de biodiesel a partir de matérias-primas de baixo custo com altos teores de ácidos graxos livres. O desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos mais eficazes torna o custo da produção de biodiesel mais promissora (DOSSIN *et al.*, 2006).

Catalisadores heterogêneos são usados principalmente porque são estáveis a temperaturas e pressões elevadas, têm uma durabilidade mais longa e são fáceis de ser regenerados. As desvantagens desses catalisadores são porque operam em condições mais severas, como alta pressão e temperatura (ENDALEW *et al.*, 2011).

Dentre estes materiais, as argilas podem atuar como suporte catalítico, pois, têm a propriedade de manter sua estrutura quando submetidas a altas temperaturas (500 a 800 °C) (GUERRA *et al.*, 2007).

2.4.1 Argilas

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

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

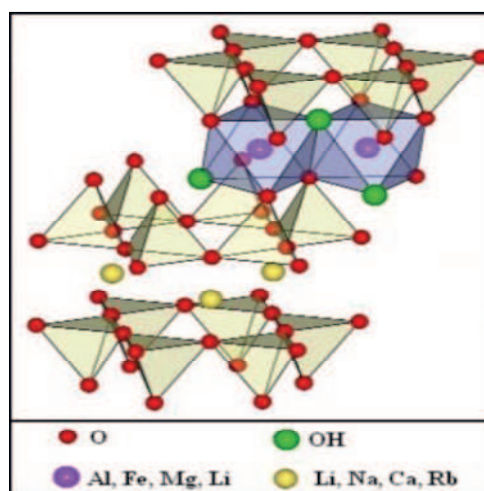
2.4.1.1 Argila Bentonítica

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

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

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

Figura 2: Estrutura da bentonita.



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

As argilas sódicas (Na^+) que possuem esse cátion predominante apresentam a propriedade de inchar na presença de água, aumentando várias vezes

o seu volume inicial, isto porque o Na^+ permite que várias moléculas de água sejam adsorvidas, aumentando a distância entre as camadas e, conseqüentemente, separando as partículas de argila umas das outras, conforme pode ser visualizada na Figura 3. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada e as partículas continuam unidas umas às outras por interações elétricas e de massa (LUMMUS, 1986). Esta diferença pode ser observada quando as argilas sódica, cálcica e policatiônica estão em meio aquoso.

Figura 3: Bentonitas em meio aquoso.



Fonte: AMORIM (2003).

As argilas bentoníticas apresentam como principais propriedades: um alto poder de inchamento, altas áreas superficiais, grande capacidade de troca catiônica, entre outros. Por possuir características favoráveis, a argila bentonítica foi utilizada neste trabalho como suporte catalítico na síntese de biodiesel.

2.4.2 Impregnação

O suporte catalítico geralmente é inativo (como o ALPO, MCM – 41, argila, etc.) e necessita da inserção de uma fase ativa para que possam ser aplicados como catalisadores (ZHAO *et al.*, 1996). Os métodos mais frequentemente usados na deposição do componente ativo sobre a superfície de um suporte são a impregnação, troca iônica, dispersão física, deposição-precipitação, co-precipitação, entre outros (CHE *et al.*, 1999; MOULIJN *et al.*, 1993).

Muitos óxidos metálicos (alcalinos, alcalinos terrosos e de transição) são aplicados na obtenção de biodiesel, podendo ainda apresentar características de catalisadores Lewis ou Brönsted (ZABETI *et al.*, 2009). Os óxidos dos metais de transição têm sido amplamente aplicados na obtenção do biodiesel, podendo ser

aplicado de forma direta ou ancorado em um suporte. A aplicação destes óxidos de transição como fase ativa apresenta como uma opção viável para indústria de biocombustíveis.

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

Silva (2011) sintetizou biodiesel utilizando a peneira mesoporosa MCM-41 impregnada com trióxido de molibdênio (MoO_3) e óxido de níquel (NiO) com três níveis de concentração (1, 3 e 5 %), na reação de transesterificação e esterificação do óleo de algodão e álcool (etílico e metílico) otimizando os processos reacionais por meio de planejamento experimental. Obteve as melhores conversões na reação de transesterificação utilizando 5% MoO_3 - MCM-41 como catalisador. Para a reação de transesterificação metílica foi obtido uma conversão de 71,7 % em éster nas condições de temperatura 180 °C, razão molar 1:12 e 1 % de catalisador. Para a reação de transesterificação etílica foi obtido uma conversão de 80,28 % em éster nas condições de temperatura 180 °C, razão molar 1:12 e 2 % de catalisador.

Sankaranarayanan (2011) utilizou o catalisador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes cargas de MoO_3 (8, 12 e 16 % em peso) calcinadas em diferentes temperaturas (800, 950 e 1100 K) na transesterificação de óleo de girassol com metanol. A atividade foi a mais alta quando as amostras foram calcinadas a 950 K, sendo o catalisador mais ativo foi 16% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Estudos realizados por Almeida (2014) mostraram que a aplicação do MoO_3 na estrutura de TiO_2 ou SnO_2 formam materiais sólidos exibindo alta acidez ($\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ e $\text{MoO}_3/\text{SnO}_2$) que podem ser aplicados como catalisadores para a esterificação de ácidos graxos. A acidez desses materiais foi modificada via impregnação com MoO_3 . Os materiais foram caracterizados por FTIR, isotermas de adsorção/ dessorção de N_2 , análise termogravimétrica, dessorção programada por temperatura (NH_3 -TPD) e testada na esterificação de ácidos graxos na presença de metanol. As reações de esterificação foram realizadas a três temperaturas diferentes (120° C, 140°C e 160°C) com uma razão molar de 400: 100 de álcool: ácido graxo e 1% de catalisador. Tanto o TiO_2 quanto o SnO_2 somente exibiram atividade catalítica após a sua acidez ter sido melhorada através da impregnação com MoO_3 , e os rendimentos de 80% e 90%, respectivamente, foram obtidos em 6 horas a 160 °C.

Baseado nestes estudos optou-se por utilizar impregnação por dispersão física de MoO_3 em argila na reação para obtenção de biodiesel.

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

2.5 CARACTERIZAÇÕES

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

2.5.1 Caracterizações dos materiais argilosos

2.5.1.1 Difração de Raios X

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

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

2.5.1.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

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

raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento (PICCOLI, 2006).

2.5.1.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

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

2.5.2 Caracterização do Óleo e dos Biodieseis

Para este trabalho foi utilizado a viscosidade cinemática e o teor de éster avaliado por cromatografia gasosa.

2.5.2.1 Viscosidade Cinemática

A viscosidade é uma análise de grande importância para verificação da qualidade do biodiesel. A viscosidade do biodiesel é levemente maior que a do diesel mineral (MORAES, 2008). A viscosidade é a medida da resistência ao escoamento dos combustíveis e também dos biocombustíveis. Um aumento no tamanho da cadeia ou no grau de saturação aumenta proporcionalmente a viscosidade (MORAES, 2008).

Essa propriedade apresenta variações inversa com a temperatura, quanto maior a temperatura menor será a viscosidade. A temperatura de referência a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ representa a temperatura de funcionamento em máquinas (MACHADO, 2003).

2.5.2.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é a técnica utilizada para separação e análise de misturas de substâncias voláteis. Esta análise pode ser utilizada para a identificação de compostos, por comparação com padrões previamente existentes, para a purificação de compostos, separando-se as substâncias indesejáveis e para a separação dos componentes de uma mistura (PELISSON, 2008).

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Materiais argilosos

A argila bentonítica sódica natural utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa BENTONISA - BENTONITA DO NORDESTE S.A. é denominada de Bentogel – J. A argila Bentogel – J foi submetida nesse estudo ao processo de impregnação, a qual foi testada posteriormente como catalisador na síntese de biodiesel.

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

- Argila Bentogel – J natural (BN);
- Argila Bentogel – J impregnada com MoO_3 (BI);

3.1.2 Impregnação do Metal na Argila

Foi utilizado o seguinte reagente:

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

3.1.3 Síntese do Biodiesel

Foi utilizada a seguinte oleaginosa:

- Óleo de algodão comercial (Caçarola).

Foi utilizado o seguinte reagente:

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

3.2 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho está dividida em 4 etapas:

Etapas 1 – Impregnação do Metal na Argila

Natural;

Etapa 2 – Caracterização dos Catalisadores;

Etapa 3 – Síntese do Biodiesel;

Etapa 4 – Caracterização do Óleo e do Biodieseis.

3.2.1 ETAPA 1 - Impregnação do Metal na Argila Natural

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

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

3.2.2 ETAPA 2 - Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas: Difração de Raios X (DRX), Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

- **Difração de Raios X (DRX)**

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

- **Energia Dispersiva de Raios X (EDX)**

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

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

- **Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

O aparelho utilizado para análise de EDS foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30. As análises de EDS foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

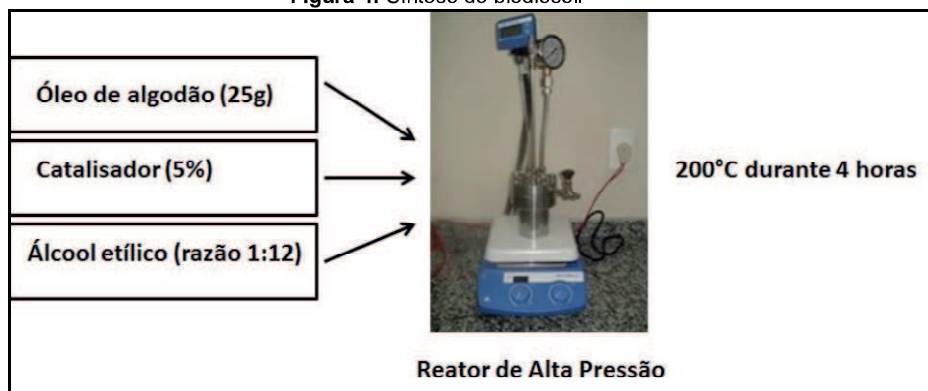
3.2.3 ETAPA 3 - Síntese do Biodiesel

A síntese do biodiesel foi baseada na metodologia de Silva (2008). Foi utilizado para a reação de transesterificação Reator Batelada de Alta Pressão em aço 316L modelo ZHM-50MI sob agitação de 666 rpm e pressão de 10 kg.f/cm².

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

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

Figura 4: Síntese do biodiesel.



3.2.4 ETAPA 4 - Caracterização do Óleo e dos Biodieseis

3.2.4.1 Viscosidade Cinemática

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

3.2.4.2 Cromatografia Gasosa

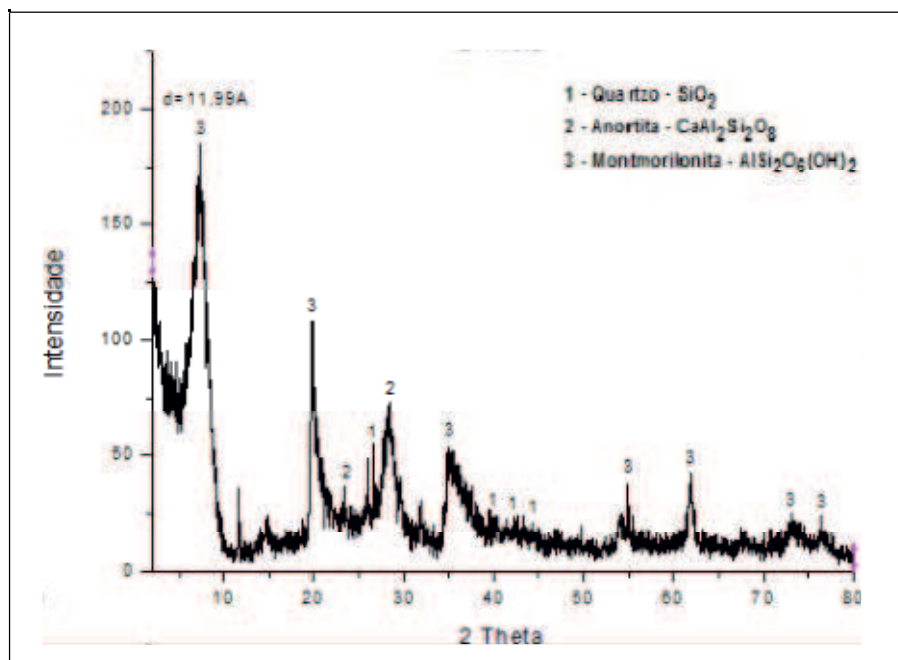
A análise do biodiesel por cromatografia gasosa visa verificar o percentual do óleo que foi convertido em éster. Para esta análise foi empregado um instrumento VARIAN 450 GC equipado com um sistema de injeção capilar operando a 100°C, volume de amostra de 1µL. Foi utilizada uma coluna capilar apolar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

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X

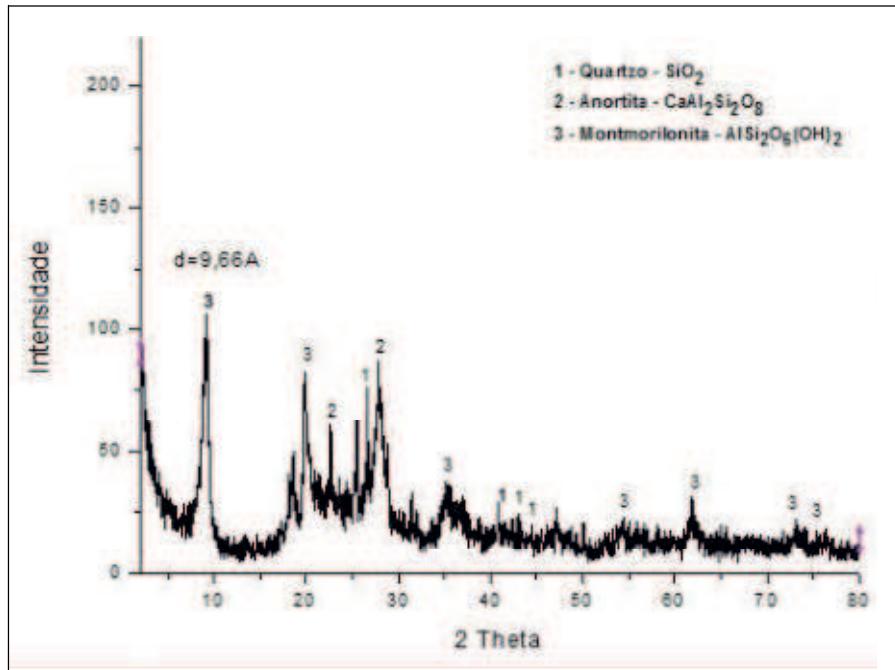
Os resultados de difração de raios X para as argilas Bentogel – J natural (BN) e impregnada (BI) podem ser observados através das Figuras 5 (a) e (b), respectivamente.

Figura 5: Curvas de Difração de Raios X das argilas: (a) BN e (b) BI.



(a)

Analisando as curvas de difração de raios X da argila Bentogel – J natural (Figura 5a) foi possível verificar a presença de três fases na estrutura: a fase quartzo (SiO_2), anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e montmorilonita ($\text{AlSi}_2\text{O}_6(\text{OH})_2$). Observa-se também que a fase predominante é a da montmorilonita (do grupo esmectita), caracterizando ser uma argila bentonítica (BERTELLA, 2011). Resultados similares foram encontrados por Silva (2008) e Silva (2009).



(b)

Comparando as curvas de difração de raios X da argila Bentogel – J impregnada (Figura 5b) com a argila Bentogel – J natural (Figura 5a) pode-se observar que houve uma redução do espaçamento basal de 11,99 Å para 9,66 Å na fase montmorilonita. Esta redução provavelmente deve-se ao processo do tratamento térmico (calcinação) que esta amostra foi submetida, promovida pelo processo de impregnação.

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

Através da Tabela 1 pode-se observar, resumidamente, as variações dos espaçamentos basais da argila Bentogel - J natural e impregnada.

Tabela 1: Argilas analisadas com seus respectivos espaçamento basais.

Amostra	d₀₀₁(Å)
Argila Bentogel - J Natural	11,99
Argila Bentogel - J Impregnada	9,73

De acordo com a Tabela 1 é possível verificar que utilizando o processo de impregnação obteve uma redução do espaçamento basal quando comparado com a argila na sua forma natural promovido pelo processo térmico aplicado após o tratamento químico. Segundo Souza Santos (1975) temperaturas elevadas poderá promover na estrutura das argilas um colapso entre suas lamelas.

4.2 Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Os resultados da composição química podem ser observados na Tabela 2 referente à argila Bentogel – J nas formas: natural (BN) e impregnada (BI).

Tabela 2: Composição química referente às argilas: (BN) e (BI).

Elemento	BN (%)	BI (%)
SiO ₂	63,60	50,05
Al ₂ O ₃	21,52	16,42
MgO	5,65	4,56
SO ₃	4,41	13,28
Fe ₂ O ₃	2,17	2,02
CaO	2,04	1,73
K ₂ O	0,19	0,21
TiO ₂	0,19	0,17
MnO	0,10	0,09
SrO	0,07	0,07
CuO	0,01	-
ZnO	<0,01	-
P ₂ O ₅	-	1,06
MoO ₃	-	10,28

De acordo com a Tabela 2 observa-se que em todas as amostras os teores de óxido de silício, alumínio e magnésio são mais elevados que os demais, indicando serem provenientes do argilomineral montmorilonítico presente nas amostras da argila bentonítica. Estes valores estão coerentes com a literatura

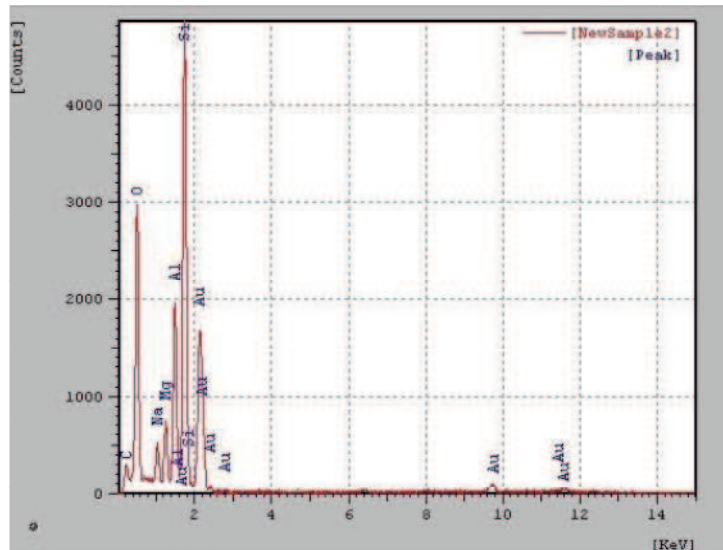
(SOUZA SANTOS, 1975).

Na amostra da argila Bentogel - J impregnada observa-se o aparecimento da composição do trióxido de molibdênio (10,28 %) demonstrando que houve a inserção desse metal em sua composição. O aumento percentual do trióxido de molibdênio da argila impregnada é um fator que é levado em consideração devido à redistribuição da porcentagem dos compostos presentes. Outro fato a ser observado é que a argila utilizada nesse estudo foi de natureza sódica, no entanto, devido ao elemento sódio possuir massa molecular pequena não foi possível ser detectada a sua presença pelo equipamento utilizado durante a realização desta análise.

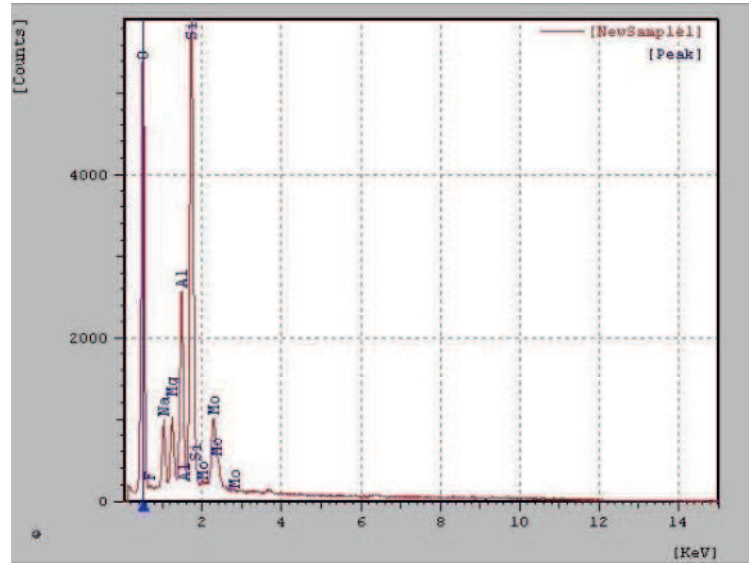
4.3 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Através dos resultados da análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva observa-se a composição química qualitativa das argilas Bentogel – J nas formas: natural (BN) e impregnada (BI), ilustradas na Figura 6 (a) e (b), respectivamente.

Figura 6: Espectroscopia de energia dispersiva das argilas: (a) BN e (b) BI.



(a)



(b)

Analisando a argila Bentogel – J natural através da Figura 6 (a) verifica-se que este material possui em sua composição Si, Al, Mg, Ca e Na, evidenciando uma composição típica da montmorilonita, fato esse já foi anteriormente confirmado através da análise de EDX.

Comparando os resultados de EDX para as argilas Bentogel – J natural e impregnada observou-se a presença de molibdênio indicando que houve a modificação química utilizando o molibdênio como o metal promissor de ativação.

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

4.4 Viscosidade Cinemática

Através da Tabela 3, pode ser observada a redução da viscosidade cinemática dos biodieseis obtidos utilizando como catalisador a argila Bentogel - J nas formas: natural (BN) e impregnada (BI).

Tabela 3: Viscosidade cinemática e teor de ésteres.

Amostra	Viscosidade cinemática (mm ² /s)	Redução da viscosidade (%)	Conversão do óleo em éster (%)
Óleo	36,13	-	-
Branco	32,33	10,51	-
BN	31,80	11,98	-
BI	19,54	45,91	43,13

Analisando os valores de viscosidade cinemática (Tabela 3) do óleo de algodão, verifica-se que estão coerentes com valores encontrados por Machado (2003) onde obteve valores do óleo de algodão de 38 mm²/s, a 40°C. Nesta pesquisa, a viscosidade para o óleo algodão foi de 36,13 mm²/s, medida a 40 °C.

Silva (2008) obteve resultados significativos quando utilizou argilas como catalisadores para produção de biodiesel em um reator que possuía pressão e agitação magnética controladas (PARR 4842).

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

- O produto obtido, utilizando a argila na forma natural (BN) como catalisador, apresentou uma pequena redução da sua viscosidade quando comparada as argilas que sofreram tratamentos químicos (BI). A literatura (MOURA, 2012b) relata que geralmente os materiais argilosos naturais utilizados na catálise não apresentam propriedades catalíticas significativas, mas quando são submetidas a tratamentos químicos ou físicos produzem catalisadores com elevada acidez e alta área superficial.
- O processo de impregnação com o MoO₃ (BI) em argilas realmente potencializam as suas propriedades catalíticas, pois houve um aumento da redução de viscosidade de 11,98 % para a amostra BN passando para 45,91 % utilizando a argila impregnada (BI). Produzindo eficiência na redução de viscosidade utilizando a argila quimicamente tratada como catalisador.

Mesmo havendo uma melhoria das propriedades catalíticas para a amostra que foi tratada quimicamente (impregnada) visualizada através da redução de viscosidade, verifica-se que esta ainda não se encontra dentro do padrão estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) que estabelece o valor da viscosidade cinemática entre 3,0 – 6,0 mm²/s.

4.5 Cromatografia Gasosa

Para identificar a conversão do óleo em teores de ésteres foi analisada por cromatografia gasosa apenas o produto obtido utilizando argilas Bentogel – J impregnada (BI) como catalisador, pois este apresentou maior redução de viscosidade.

Os resultados das conversões em éster demonstraram que:

O catalisador BI foi mais eficaz comparado com o BN, pois para as mesmas condições reacionais este apresentou maior conversão. Para este catalisador foi obtido uma conversão de 43,13 % em éster etílico.

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

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

5.0 CONCLUSÕES

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

A argila Bentogel – J trata-se de uma argila bentonítica que apresenta a fase montmorilonita predominante evidenciado pelas análises de DRX, EDX e EDS.

O método de inserção do MoO_3 por impregnação foi eficiente comprovado pelos resultados de composição química através das análises de EDX e EDS.

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

O processo de impregnação com MoO_3 sobre a argila bentonítica contribuiu para o aumento da redução de viscosidade e da conversão do óleo em éster apesar de não estar dentro das especificações exigidas pela ANP.

6.0 REFERÊNCIAS

AKBAR, E.; YAAKOB, Z.; KAMARUDIN, S. K.; ISMAIL, M.; SALIMON, J. Characteristic and composition of jatropha curcas oil seed from malaysia and its potential as biodiesel feedstock. *European Journal of Scientific Research*, v. 29, p. 396-403, 2009.

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

ALMEIDA, R. M.; SOUZA, F. T. C.; JUNIOR, M. A. C.; ALBUQUERQUE, N. J. A.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; Improvements in acidity for TiO_2 and SnO_2 via impregnation with MoO_3 for the esterification of fatty acids. *Catalysis Communications*, v. 46, p. 179-182, 2014.

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

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

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

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

CORMA, A.; IBORA, S.; PRIMO, J. Catalysts for the Production of Fine chemicals: Production of Food Emulsifiers, Monoglycerides, by Glycerolysis of Fats with Solid Base Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 315-321. 1998. DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Gulf Publishing Company, Houston, 5 Ed., Houston. 1988.

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

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

DOSSIN, T. F.; REYNIERS, M. F.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B. Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 67, p. 136–148, 2006.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass Bioenergy*, v. 35, p. 3787–3809, 2011.

FABIANO, A. R. Processo de produção de óleo de algodão com processo misto. Monografia. Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA. Assis, São Paulo, 2012.

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

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.92, p. 405-416, 2001.

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

GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 504-517, 2008.

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

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

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

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid catalysis for transesterification of triglycerides with methanol. *Applied Catalysis A: General*, v.363, p. 1-10, 2009.

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

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

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

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. *Drilling Fluids Optimization a Practical Field Approach*. Oklahoma, ed. PennWell Publishing Company, Tulsa. 1986.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. *Bioresource. Technology*, v. 70, n. 1, p. 1-15. 1999.

MACHADO, P. R. M. Avaliação de desempenho do óleo de soja como combustível para motores diesel. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2003.*

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.11, p.1300-1311, 2007.

MEIRA, J. M. L. Argilas: O que são, suas propriedades e classificação. *Comunicações técnicas*, Janeiro. 2001.

MEIRELLES, F. S. Viabilidade de utilização de óleo vegetal – biodiesel. Brasília, 27p. 2003.

MILINSK, M. C. Análise comparativa entre oito métodos de esterificação na determinação quantitativa de ácidos graxos em óleo vegetal. *Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá. 2007.*

MORAIS, M. S. A. Biodiesel de sebo: avaliação de propriedades e testes de consumo em motor a diesel. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2008.

MOULIJIN, J. A.; LEEUVEN, P. W. N. M.; VAN SANTEN, R. A. Catalysis: integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. In: DELMON, B.; YATES, J. T. Studies in Surface Science and Catalysis, 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, 485p. 1993.

MOURA, K. F.; FARIAS, A. F. F.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; SOUZA, A. G.; CUTRIM, A. A.; SANTOS, I. M. G. Argilas impregnadas com ZnO, CuO e CeO₂ pelo método hidrotermal de micro-ondas para produção de biodiesel. 5^o Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Salvador-Ba. 2012a.

MOURA, K. F.; FARIAS, A. F. F.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; SOUZA, A. G.;

CUTRIM, A. A.; SANTOS, I. M. G. Argilas naturais e modificadas aplicadas como catalisadores na obtenção de biodiesel. 5^o Congresso de Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel. Salvador-Ba. 2012b.

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

PEREIRA, F. A. R. Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicato mesoestruturado Al-MCM-41 na transesterificação do óleo de algodão. Dissertação (Mestrado em Química) - João pessoa. 2010.

PETERSON, C. L.; AULD, D. L.; KORUS, R. A. Winter rape oil fuel for diesel engines: Recovery and utilization. Journal of the american oil chemists' society, v. 60, n. 8, p.1579-1587, 1983.

PICCOLI, R.; MEXIAS, A.; FIGUEIRA, R.; MONTEDO, O.; BERTAN, F.; Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. 17^o CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro, Foz do Iguaçu, PR. 2006.

PRYDE, E. H. Vegetables oils as diesel fuels. Journal of the american oil chemists'

society, v.60, n. 8, p.1557-1559, 1983.

SANKARANARAYANAN, T. M.; PANDURANGAN, A.; BANU, M.; SIVASANKER, S. Transesterification of sunflower oil over MoO₃ supported on alumina. Applied Catalysis A: General, v.409, p. 239-247, 2011.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia de Argilas. Edgard Bucher Ltda, V. 1, 2º ed. 1975.

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

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, p. 26- 35. 2008.

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

SILVA, I.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; COSTA, A. M.; SALES, J. A. A. Transesterificação de óleo de soja a biodiesel utilizando catalisador básico sólido. II Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel, Brasília. 2007.

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

SOUSA, L. C.; CUNHA, R. P.; ROCHA, C. P. síntese de biodieseis de óleo de algodão, óleo de babaçu e óleo de mamona na busca por formas sustentáveis de energia. III Simpósio internacional de gestão de projetos, São Paulo. 2014.

SOUZA, R. E. O biodiesel em um contexto histórico mundial e nacional: um estudo do processo produtivo e da viabilidade de produção no norte do estado do Paraná. Monografia (Graduação em Ciências Econômicas) - Faculdade do Norte Pioneiro. 2007.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD. R. Triglycerides-based diesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 4, p.111-133, 2000.

VIJAY, P.; KHOSLA, K.S.; KUMAR, D.; GAIROLA, S. Seed oil content variation in *Jatropha curcas* Linn. in different altitudinal ranges and site conditions in H.P. India. *Lyonia*, v. 11, p. 31-34, 2006.

ZABETI, M.; WAN DAND, W. M. A.; AROWA, M. K. Activity of solid catalyst for biodiesel production: a review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, p. 770-777. 2009.

ZHANG, Y.; DUBE, M. A.; McLEAN, D. D.; KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89:1-16, 2003.

ZHAO, X. S.; LU, M. G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. *Industrial and Engineering Chemical Research*, v. 35, p. 2075, 1996.

