



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA- UEPB
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA – CCT
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

NAYARA ENEIAS SOUZA

**ATIVACÃO ÁCIDA DA ARGILA BENTONITA PARA APLICACÃO
COMO CATALISADOR NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE
SOJA**

CAMPINA GRANDE
2018

NAYARA ENEIAS SOUZA

ATIVACÃO ÁCIDA DA ARGILA BENTONITA PARA APLICACÃO
COMO CATALISADOR NA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao curso de Química Industrial - Bacharelado da Universidade Estadual da Paraíba, em cumprimento as exigências para obtenção do grau de bacharel em Química Industrial.

Orientador (a): Profa. Dra. Maristela Alves da Silva

CAMPINA GRANDE- PB

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

S719a Souza, Nayara Eneias.

Ativação ácida da argila bentonita para aplicação como catalisador na transesterificação do óleo de soja [manuscrito] / Nayara Eneias Souza. - 2018.

40 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. Maristela Alves da Silva ,
Coordenação do Curso de Química Industrial - CCT."

1. Geração de energia . 2. Argila natural . 3. Combustível .
4. Biodiesel. I. Título

21. ed. CDD 665

NAYARA ENEIAS SOUZA

**ATIVACÃO ÁCIDA DA ARGILA BENTONITA PARA
APLICACÃO COMO CATALISADOR NA
TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Programa de Graduação
em Química Industrial da Universidade
Estadual da Paraíba, como requisito
parcial à obtenção do título de bacharel
Química Industrial.

Data da avaliação: 26/11/2018
Nota: 10,00

BANCA EXAMINADORA

Maristela M de S.

Prof.^a Dra. Maristela Alves da Silva (Orientadora)

DQ/CCT/UEPB

Maria Roberta de Oliveira Pinto

Prof.^a Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto (Examinadora)

DQ/CCT/UEPB

Adriana Valéria Arruda Guimarães

Prof.^a Dra. Adriana Valéria Arruda Guimarães (Examinadora)

DQ/CCT/UEPB

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu **Deus** que sempre me sustentou, me dando forças, guardando a minha vida, trazendo paz e suprimindo as necessidades, o que me fizeram passar esses anos de graduação sabendo que existe um Deus a me guardar.

Aos meus pais, **Maria da Penha e Paulo**, por me darem sempre apoio, e em especial a minha mãe por não desistir de mim e ser sempre conforto em meio as minhas preocupações, me trazendo a certeza de sempre poderia contar com ela. Bem como meu irmão **Hesley**, por sua paciência, carinho e atenção.

Agradeço a meu namorado, **Fellipe Bruno**, por estar sempre presente na minha vida, aconselhando-me, ajudando-me e por sua compressão em vários momentos durante o período de graduação. Sua presença sempre me trás a certeza de que existe uma solução e que a uma saída para as adversidades.

Agradeço a minha orientadora, professora **Maristela Alves da Silva**, que me deu a oportunidade de conhecer um novo seguimento do ensino, mostrando-me novos caminhos na pesquisa, além de sua paciência em me ensinar, coordenar e conduzir-me a solução para as adversidades durante o projeto de pesquisa e durante este trabalho. Sou extremante grata por seu esforço em me instruir.

Às professoras **Roberta e Adriana**, por me darem a honra de estarem fazendo parte da minha banca examinadora de conclusão de curso. São exemplo de profissionais, comprometidas com o ensino.

A maior alegria de todos os dias e todas as semanas era de poder encontrar meus amados amigos, **Edson, Emanuelly, Danilo, Monaliza, Raquel, e Tais**. Tive a experiência de poder ter pessoas incríveis ao meu lado durante a graduação, com a descontração, a ajuda e o apoio. Obrigado “PROJAC”.

Tenho extrema gratidão a Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Ao centro de ciências e tecnologia e ao departamento de química, em especial aos professores que compõe o centro de ciências e tecnologia - CCT, doutores do saber empenhados em passar conhecimento da melhor maneira possível e em formar profissionais que sejam aptos a exercerem sua profissão, sendo exemplos para a sociedade.

RESUMO

A queima de combustíveis fósseis para geração de energia através da sua combustão gera gases que são altamente prejudiciais ao meio ambiente. Assim com incentivo nas pesquisas em desenvolvimento de alternativas limpas chegou-se aos biocombustíveis, que são fontes renováveis e mais limpas a exemplo do biodiesel. Existem três rotas de obtenção de biodiesel: transesterificação, esterificação e craqueamento, sendo a transesterificação a mais utilizada, por ser um processo mais simples de ser realizado. Os principais catalisadores utilizados são os homogêneos (NaOH ou KOH) o que acarreta em problemas na operação unitária de separação do produto. No entanto, a rota heterogênea utiliza catalisadores sólidos ácidos a exemplo das zeólitas sintéticas. Nesta questão, embora a separação seja muito mais facilitada (produto/catalisador) o custo desses catalisadores é alto. Neste sentido, sólidos alternativos como as argilas que possuem estrutura com potencial catalítico semelhante às zeólitas têm sido bastante estudados. Em particular, argilas ativadas com ácidos apresentam um potencial adicional, pois a sua estrutura pode ser melhorada com aumento da acidez sem comprometimento da sua estrutura. Nessa direção, a argila bentonita foi ativada com ácido clorídrico em concentrações variadas (0,1; 0,3 e 0,5 MolL⁻¹) e utilizada na transesterificação do óleo de soja. Os sólidos foram caracterizados por Difractometria de raios X (DRX) e por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e o biodiesel foi analisado por FTIR e ainda por análise de índice de acidez. Com a realização da acidificação da argila bentonita com ácido clorídrico foi possível observar que ocorreu variação da intensidade dos picos de difração quando comparado com a argila sem nenhum processo de tratamento, o que pode ser indício de uma pequena desorganização da estrutura da argila, sem comprometimento estrutural significativo. Diante dos resultados do FTIR pode-se observar que com a variação da concentração de ácido na argila não ocorreu modificação na estrutura da esmectita. No processo de transesterificação utilizando o catalisador ácido foi possível constatar a obtenção de biodiesel pela formação de bandas características de ésteres.

Palavras- chave: Geração de Energia, Argila Natural, Combustível, Biodiesel.

ABSTRACT

The burning of fossil fuels generates gases through combustion that are highly harmful to the environment. With incentives for research on the development of clean alternatives biofuels are renewable and cleaner sources, such as biodiesel. There are three routes to obtain biodiesel: transesterification, esterification and cracking, being transesterification the most commonly used, for having a process simpler to perform. The main catalysts used are the homogeneous (NaOH or KOH) that leads to problems in the unitary operation of separating the product. On the other hand, the heterogeneous route utilizes solid acid catalysts such as synthetic zeolites. In this matter, the separation process is much easier (product/ catalyst) but the cost of those catalysts is high. In this sense, alternative solids such as clays have been well studied for having a structure with catalytic potential like zeolites. In particular, clays that are activated with acids have additional potential because their structure can be improved with increased acidity without compromising their structure. In this sense, bentonite clay was chemically activated with hydrochloric acid at various concentrations (0.1, 0.3 and 0.5 MolL⁻¹) and used in the transesterification of soybean oil. Solids were characterized by X-ray Diffractometry (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the biodiesel was analyzed by both FTIR and acidity index analysis. With the acidification of the bentonite clay with hydrochloric acid, it was possible to observe variations in intensity of diffraction peaks in comparison to the clay without any treatment process, which may be an indicative of a small disorganization of the clay structure, without further damaging in it. Before the results of FTIR it was possible to verify that varying the concentration of acid in the clay did not modified esmectita's structure, as well as the production of biodiesel by the formation of characteristic ester bands when using the acid catalyst in the process of transesterification.

Keywords: Power Generation, Natural Clay, Fuel, Biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidades estruturais da argila: a) tetraedros de sílica, b) octaedros de hidróxido de alumínio.....	13
Figura 2 - Distribuição das lamelas 2:1 da montmorilonita.....	14
Figura 3 - Esquema da variação da energia de ativação no avanço da reação pelo uso de catalisadores. Reação: $A+B \rightarrow C+D$	16
Figura 4 – Processo de adsorção na catálise heterogênea.....	17
Figura 5 - Oferta interna de Energia no Brasil.....	18
Figura 6 - Processo de transesterificação de triglicerídeos.....	20
Figura 7 -Reação completa de transesterificação.....	20
Figura 8 - Reação global de esterificação.....	21
Figura 9 Reação de Craqueamento primário.....	22
Figura 10- Processo secundário do craqueamento.....	23
Figura 11 - Sistema reacional de refluxo.....	24
Figura 12 -Processo de refluxo da reação de transesterificação.....	25
Figura 13- Separação das fases do óleo, catalisador e álcool.....	25
Figura 14 – Difractogramas de raios X das amostras: (a) Bentonita sódica natural. (b) Bentonita acidificada com HCl à $0,1\text{MolL}^{-1}$; (c) Bentonita acidificada com HCl à $0,3\text{ MolL}^{-1}$; (d) Bentonita acidificada com HCl à $0,5\text{ MolL}^{-1}$	27
Figura 15 - Espectros de infravermelho da argila bentonita tratada com HCl nas concentrações de 0,1; 0,3 e 0,5 mol/L e da argila natural.....	29
Figura 16- Espectro de infravermelho do biodiesel com argila natural.....	30
Figura 17-Espectro de infravermelho do biodiesel com HCl à 0,1M.....	30
Figura 18-Espectro de infravermelho do biodiesel com HCl à 0,3M.....	31
Figura 19-Espectro de infravermelho do biodiesel com HCl à 0,5M.....	31

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
AOCS	American Oil Chemists' Society
AGL	Ácido Graxo Livre
ANP	Agência Nacional do Petróleo Gás natural e biocombustíveis
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difratometria de raio-X
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
HCL	Ácido clorídrico
IA	Índice de Acidez
ONU	Organizações das Nações Unidas
TOT	Tetraédrica, octaédrica, tetraédrica
TO	Tetraédrica, octaédrica
KOH	Hidróxido de Potássio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Objetivos.....	11
1.1.1 Objetivo Geral.....	11
1.1.2 Objetivos Específicos.....	11
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 Argilas Naturais	12
2.2 Bentonita	13
2.3 Bentonita acidificada	14
2.4 Catalisadores	15
2.5 Biocombustíveis.....	17
2.6 Mecanismos de obtenção do Biodiesel.....	19
2.6.1 Transesterificação.....	19
2.6.2 Esterificação.....	21
2.6.3 Craqueamento.....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 Obtenção da argila bentonita ácida	24
3.2 Obtenção do biodiesel por reação de transesterificação	25
3.3 Análises de caracterização.....	25
3.3.1 Difractometria de raio X (DRX).....	25
3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	26
3.3.3 Índice de Acidez.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Difractometria de raios X (DRX)	27
4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) da bentonita.....	29
4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do biodiesel.....	30
4.4 Determinação do índice de acidez do biodiesel.....	32
5. CONCLUSÃO.....	33
REFERÊNCIAS	34

1. INTRODUÇÃO

Com o início da exploração industrial de petróleo em 1859, nos Estados Unidos pelos irmãos Drake o mundo passou por uma grande revolução em termos de geração de energia, e a partir disso passou a possibilitar o desenvolvimento automobilístico, naval, bélico e industrial. Com isso teve início a era do petróleo que modificou as relações de trabalho, sociais e econômicas da sociedade. Porém devido ao elevado consumo desse bem esgotável houve nos anos 70 a chamada crise do petróleo, que levou a procura por fontes que possam servir de anteparo à sociedade moderna e atrelando a isso a redução dos índices de poluição ambiental geradas pela queima desse combustível fóssil, bem como do carvão mineral que também são alarmantes. (THOMAS, 2001).

Segundo as Organizações das Nações Unidas (ONU), mais de 40% da população mundial não tem acesso a combustíveis limpos o que está diretamente relacionado ao grande índice de doenças como câncer, renites, problemas respiratórios e entre outras, causadas pela inalação dos gases liberados com a queima de combustíveis fósseis. Além de altos índices de impactos ambientais causados por derramamentos de óleo ou no processo de extração gerando a contaminação de solos, lençóis freáticos, mortandade de arrecifes de corais e peixes (ONU, 2018).

Existe então, a procura por fontes energéticas tecnológicas que possam dar suporte ao desenvolvimento da industrial e da sociedade moderna. Diante disso, tem-se a crescente utilização de combustíveis provenientes de fontes menos poluentes obtidos através de quebra das cadeias mais longas de óleos vegetais, animais ou residuais. Dentre os combustíveis renováveis temos: etanol, biodiesel e carvão vegetal (SILVA & FREITAS, 2008).

Porém, existe ainda um déficit na produção de combustíveis de origem renovável o que está diretamente relacionado com a relação de custo-benefício, uma vez que mesmo sendo de uma obtenção que não gera tantos gastos ainda não é tão valorizada, tendo em vista que os combustíveis de origem fóssil apresentam-se ainda mais lucrativos e vantajosos financeiramente (PONCHIO et.al, 2006).

Dentre os biocombustíveis pode-se destacar o biodiesel que é um combustível de origem vegetal proveniente principalmente de sementes oleaginosas, nas quais temos a mamona, soja, dendê, girassol e outros. Para de obtenção dos biodieseis pode-se citar três métodos: transesterificação, esterificação ou craqueamento (EMBRAPA, 2018).

Na obtenção do biodiesel são utilizados catalisadores, homogêneos ou heterogêneos. Sólidos heterogêneos como as argilas tem demonstrando grande potencial catalítico e estão sendo amplamente empregados (LIMA, 2015).

As argilas apresentam-se como sólidos de baixo custo de aquisição, fácil obtenção e de simples utilização, além de possibilitarem modificações químicas na sua estrutura viabilizando potencializar suas funções. O tratamento químico nas argilas pode ainda ser realizado para aperfeiçoar as reações de catálise, além das reações de adsorção, clareamento de óleos, uso em indústrias têxteis, de papel e entre outros. Dentre os processos de modificação química das argilas podemos destacar a pilarização, e a impregnação, além de se utilizar o processo de tratamento com ácido (NERIS et. al, 2015).

Dentre a grande variedade de minerais argilosos empregados no processo de catálise as mais usadas são a Bentonita e a vermiculita. A bentonita é uma argila de baixo custo que apresenta elevada plasticidade quando em contato com água e ainda possuem elevada troca catiônica o que possibilita maior eficiência no seu emprego no processo catalítico (BORBA, 2014).

O processo de ativação ácida das argilas através da acidificação consiste na troca de cátions que estão presentes no espaçamento interlamelar das argilas como cálcio, sódio e lítio pelo íon hidrônio (H_3O^+), proveniente de soluções ácidas postas em contato reacional com a argila, essa troca possibilita a argila o aumento da área específica e da sua porosidade (SILVA, 2012).

Dessa forma, nesse trabalho objetivou-se realizar a ativação ácida da argila bentonita através do processo de acidificação com o Ácido Clorídrico (HCl) em concentrações variadas: 0,1; 0,3 e 0,5 $MolL^{-1}$. Posteriormente, os sólidos foram empregados como catalisador no processo de obtenção do biodiesel através da reação de transesterificação do óleo de soja.

1.1. Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Obter biodiesel por transesterificação catalítica heterogênea do óleo de soja, utilizando a argila bentonita acidificada como catalisador da reação.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar a ativação ácida da argila bentonita com HCl em concentrações variadas: 0,1; 0,3 e 0,5 mol L^{-1} .
- Realizar o processo de Transesterificação do óleo de soja, utilizando a bentonita ácida como catalisador.
- Caracterizar os sólidos por difratometria de raios X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).
- Caracterizar o óleo de soja e o biodiesel através de determinações de: espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e índice de acidez.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Argilas Naturais

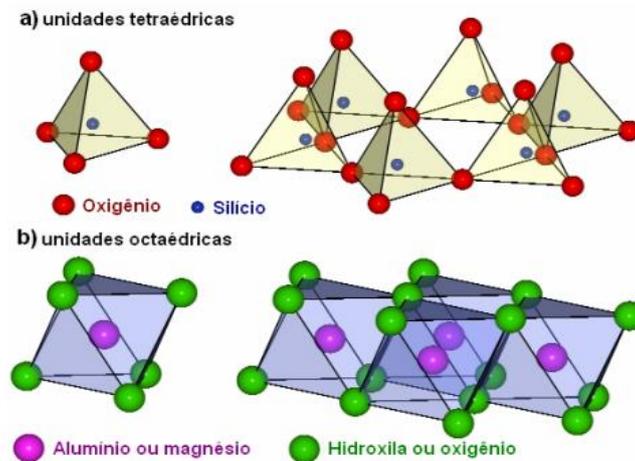
As argilas naturais são amplamente empregadas em vários seguimentos industriais e na construção civil, devido seu baixo custo, e por serem de fácil acesso, além de serem bastante utilizadas desde as civilizações antigas como matéria prima para conformação de objetos e entre outras aplicações (SABINO, 2016).

Argilas são minerais que apresentam plasticidade, ou seja, tem a capacidade de deformar-se quando lhe é empregada uma força e permanecer deformada quando a força é cessada, isto é adquirido através do contato com uma determinada quantidade de água. Possuem ainda alta capacidade de troca iônica, além de elevada possibilidade de expansão, resistência mecânica e de compactação, alta área específica, tixotropia e viscosidade, viabilizando com isso seu emprego em processos adsortivos e catalítico (MORAIS & SPOSTO, 2006; AMARAL, 2010).

São constituídas de pequenas partículas cristalinas de argilominerais, compostos orgânicos, silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e algumas impurezas, além de cátions de metais alcalino e alcalinos terrosos que tem capacidade de troca como cálcio, sódio e lítio presentes no interior da sua estrutura interlamelar (PAIVA, 2008). Sendo provenientes do processo erosivo de rochas ao longo dos anos, essa erosão pode ocorrer através de ações químicas ou físicas, e os materiais provenientes desse processo são carreados e depositam-se principalmente nas margens dos rios.

As argilas são constituídas por lamelas formadas por arranjos tetraédricos (T) e octaédricos (O) e átomos de alguns metais (Figura 1), onde as folhas desses arranjos estão dispostas linearmente, podendo variar sua localização o que vai classificar a que tipo de classe a argila pertence. Assim a forma como está posicionado o arranjo pode variar entre 1:1 (TO) - na qual apenas uma folha octaédrica está ligada a uma folha tetraédrica e 2:1(TOT) - onde uma folha octaédrica está inserida entre duas folhas tetraédricas. Os espaçamentos entre as disposições das lamelas são denominados de espaços interlamelares ou espaçamento basal, e nesses espaços encontram-se os cátions trocáveis (NEUMANN et.al, 2000).

Figura 1 - Unidades estruturais da argila: a) tetraedros de sílica, b) octaedros de hidróxido de alumínio.



Fonte: CARASTAN, 2007.

2.2 Bentonita

A argila bentonita é um mineral de origem ígnea proveniente de cinzas vulcânicas, que tenham sido espalhadas por ações climáticas, sendo conduzidas a regiões de menor altitude geológica e com o passar dos anos e são compactadas, passando por estágios de sedimentação e em condições adequadas tem-se o processo de desvitrificação (SILVA & FERREIRA, 2008; SILVA, 2011).

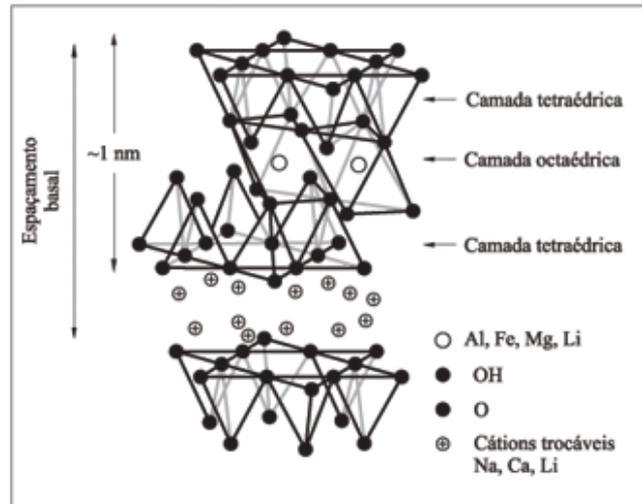
A bentonita faz parte do grupo das esmectitas constituída essencialmente de montmorilonita, além de outros constituintes de menor relevância (SILVA & FERREIRA, 2008). A argila bentonita pode ser dividida entre sódicas e cálcicas, isso em relação aos cátions trocáveis (Na^+ , Ca^{+2} , Li^+) presentes no interior das camadas de estruturas cristalinas que compõe as argilas, a capacidade de expansão para as sódicas é bem maior que nas cálcicas devido à facilidade que o íon sódio possui em se hidratar (BORBA, 2014, ZANINI, 2013).

As esmectitas apresentam em sua estrutura de camadas do tipo 2:1, onde a folha octaédrica de alumina está entre duas folhas tetraédricas de sílica, e estas estão ligadas entre si através do compartilhamento de um oxigênio (Figura 2). As ligações químicas que propiciam a formação das lamelas, entre as estruturas tetraédricas e octaédricas são covalentes, ou seja, mais fortes. Já as ligações entre lamelas distintas são mais fracas fazendo com que possam ser

separadas ou modificadas com facilidade (TEIXEIRA-NETO & TEIXEIRA-NETO, 2009; OLIVEIRA, 2009).

As folhas lamelares das argilas esmectitas são carregadas negativamente por apresentarem falta de preenchimento em todas as posições e por possuírem ainda substituições isomórficas. (CARVALHO, 2017).

Figura 2 - Distribuição das lamelas 2:1 da montmorilonita.



Fonte: MAINO et. al, 2011.

As argilas bentonitas são amplamente empregadas em vários seguimentos da indústria dentre estes podemos citar: agentes tixotropicos em fluidos de perfuração de poços de petróleo, terra higiênica para gatos, vasta aplicação na indústria metalúrgica, farmacêutica e cosmética, indústria de celulose, clareamento de óleos, indústria química e entre outras (MEDEIROS, 2014).

Podem ser realizadas algumas modificações na estrutura original da argila. Essas alterações podem modificar o espaçamento basal (lamelar) ou não. Desse modo podemos obter a modificação por troca iônica como é o caso da pilarização, organofilização e ativação ácida e ainda pode ocorrer modificação química através da impregnação (MATTOS, 2012; CALLEGARO, 2017).

2.3 Bentonita acidificada

O processo de acidificação consiste na troca dos cátions interlamelares da argila por íons hidroxônio (H_3O^+), oriundos da solução dissociada de um ácido mineral forte, isso sem

modificar a estrutura das folhas tetraédricas e octaédricas. A ativação ácida torna as argilas mais porosas e ainda aumenta a resistência a elevadas temperaturas, além de apresentarem mais facilidade em sua recuperação e de reutilização, o que viabiliza seu uso como catalisador (BORBA, 2014; SILVA, 2012).

O processo de ativação ácida moderada propicia a geração de sítios ácidos nas argilas o que pode viabilizar a atividade catalítica da mesma, porém se o tratamento for mais intenso pode haver a diminuição dos sítios, é observado também que através desse processo ocorre o surgimento de mesoporos e é possível observar ainda a eliminação de impurezas e aumento da área superficial da argila. (TEIXEIRA-NETO, 2009). O que deve ser levado em conta é a concentração da solução de ácido que é colocada em contato com a argila uma vez que em concentrações altas ocorre a destruição das estruturas da esmectita. Os ácidos mais empregados nesse processo são ácido clorídrico (HCl) e o ácido Sulfúrico (H₂SO₄) (FOLETTTO, 2000; BERTELLA et al., 2010; LOPES, 2014).

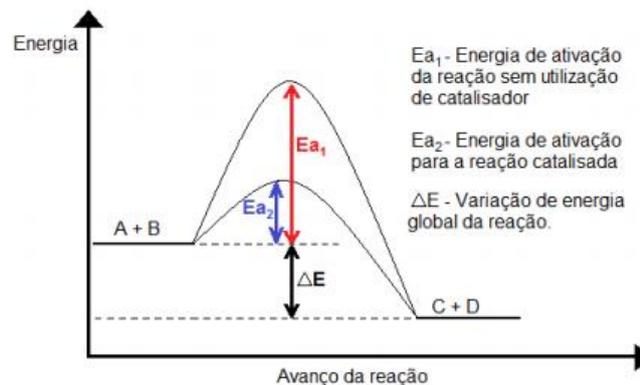
As argilas ativadas com ácido são amplamente empregadas em processo de catálise heterógena, uma vez que o tratamento com ácido promove melhor atuação da argila como catalisador, alterando características estruturais da mesma (REZENDE, 2006).

2.4 Catalisadores

O processo de catálise consiste na ação de um agente químico em uma reação química que não interfira na mesma, e que viabilize a redução do tempo reacional, além de apresentarem baixo custo, serem de fácil obtenção, boa seletividade, e deve se observar a sua atividade, em geral uma pequena quantidade de catalisador é suficiente para acelerar uma reação. Essas são algumas características que devem ser levadas em conta quando se deseja aplicar os catalisadores em processos laboratoriais, mas a otimização do tempo é o principal objetivo da utilização de catalisadores em seguimentos industriais (LIMA, 2015).

Em reações catalisadas tem-se um aumento na velocidade da reação, isso ocorre sem que ocorra alteração na energia global livre de Gibbs, o que proporciona uma diminuição na energia de ativação da reação e conseqüentemente uma rota reacional energeticamente mais favorável. Isso é observado na Figura 3 (BERNARDO, 2010).

Figura 3 - Esquema da variação da energia de ativação no avanço da reação pelo uso de catalisadores.
 Reação: $A+B \rightarrow C+D$



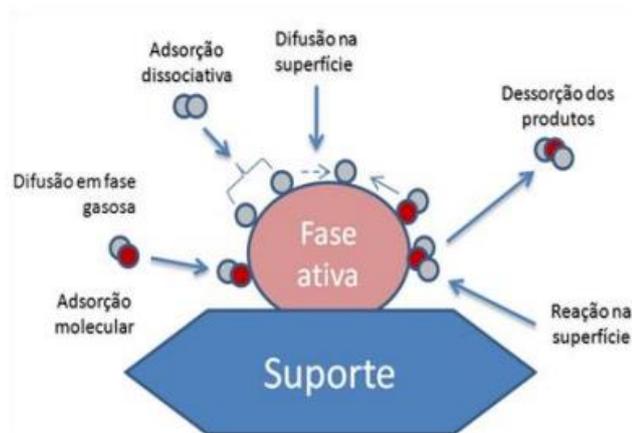
Fonte: PIMENTEL, 2015.

Os catalisadores empregados em uma reação podem ser de ordem homogênea ou heterogênea quando comparados com as fases dos reagentes. Em reações homogêneas o catalisador encontra-se na mesma fase dos reagentes e em reações heterogêneas os catalisadores apresenta-se em fase distinta a dos reagentes (CARDOSO & LOPES, 2011; NASCIMENTO, 2014).

Nas reações homogêneas o catalisador participa efetivamente da reação. Pode-se nomear a catálise homogênea entre ácida ou básica, sendo a catálise básica mais rápida em comparada com a ácida na produção de biodiesel, a maior desvantagem é que o catalisador não pode ser recuperado ao fim do processo reacional, além de ser bem mais caro, e a geração maior de saponificação (BERNARDO, 2010).

A catálise heterogênea pode ser denominada de adsorção química, onde ocorrem ligações químicas entre os elementos, nesse caso o catalisador é normalmente sólido e os reagentes são fluidos, o catalisador pode ser facilmente recuperado e a glicerina pode ser também recuperada e purificada. A reação ocorre com a adsorção dissociativa dos reagentes na superfície do sólido (catalisador), e como consequência são formados produtos que serão dessorvidos, sendo um processo que sucessivamente até o fim da reação, (figura 4), o que pode influenciar na velocidade da reação. Por esses fatores é indispensável conhecer as características químicas do catalisador (CORDEIRO, 2011; CARDOSO et. al, 2011; TAVARES, 2010).

Figura 4 – Processo de adsorção na catálise heterogênea



Fonte: TAVARES, 2010.

Como no processo de catálise heterogênea utiliza-se um sólido a área específica é indispensável, sabendo-se que quanto maior seja a área maior será a adsorção dos reagentes. Muitos catalisadores sólidos apresentam estruturas porosas, sítios ativos, ou espaços intersticiais que viabilizam seu emprego em catálise de biodiesel e em outros seguimentos industriais, uma vez que a área superficial é aumentada. Alguns exemplos desses catalisadores são: argilas quimicamente modificadas, resinas de troca iônica, óxidos metálicos, zeólitas, bases orgânicas, sais inorgânicos, enzimas, complexos metálicos (PIMENTEL, 2011).

Assim as argilas modificadas apresentam-se como uma boa alternativa no processo de catálise heterogênea, uma vez que se consegue com os tratamentos químicos alterar a estrutura de poros e ainda formar espaços fixos entre as lamelas como no caso da pilarização, propiciando seu emprego como catalisador para biocombustíveis (ZATTA, 2013).

2.5 Biocombustíveis

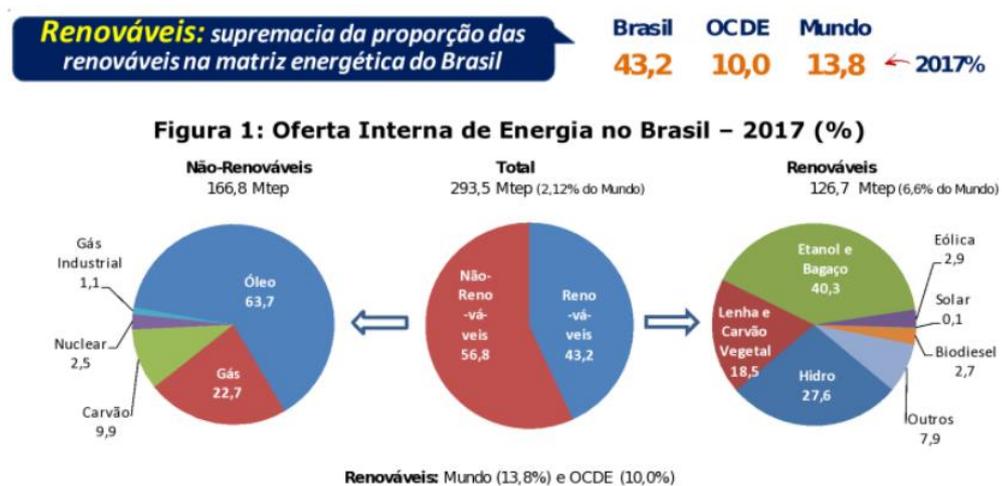
Os biocombustíveis tem sua origem de biomassa, e sua obtenção resulta em frações que se equiparam com os combustíveis de origem fóssil em termos de geração de energia e na propulsão de motores. Podem ser obtidos através de biomassa, óleos vegetais e óleos de frituras. São produzidos a partir dessas fontes o etanol ou álcool anidro que tem como matéria-prima a cana-de-açúcar; e o biodiesel que é proveniente de óleos vegetais de sementes (amendoim, soja, girassol, dendê, mamona) e de origem animal (ANP, 2018; SILVA, 2014).

Segundo a resolução de nº45/214 da Agência Nacional do Petróleo Gás natural e biocombustíveis – ANP o “biodiesel é um composto alquil ésteres de ácidos carboxílicos de

cadeia longa, produzido por transesterificação e/ou esterificação de graxas, gorduras vegetais e animais” (ANP, 2018; PRADO,2009).

No Brasil a matéria prima para obtenção dos biocombustíveis é abundante, de baixo custo e de fácil acesso, uma vez que o território nacional tem grandes proporções de terras disponíveis à agricultura. Comparando com outros países o Brasil apresenta boa parte da sua reserva energética em fontes renováveis cerca de 43,2% contra 13,8% na média mundial como pode-se ver na Figura 5 (MME, 2017).

Figura 5 - Oferta interna de Energia no Brasil.



Fonte: MME, 2017.

Com a publicação do artigo 2º da Lei nº 11.097/2005, passou a ser obrigatório acrescentar ao diesel de origem fóssil o biodiesel, com uma percentagem inicial de 2% (B2), e com o passar dos anos esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), chegando ao valor de 10% (B10) em março de 2018. Como pode ser observado na Tabela 1 (ANP, 2018).

Tabela 1 – Aumento do acréscimo de biodiesel ao diesel com o passar dos anos.

Anos	Porcentagem
2003	Facultativo
Jan/2008	2%
Jul/2008	3%
Jul/2009	4%
Jan/2010	5%
Ago/2014	6%
Nov/2014	7%
Mar/2018	10%

Fonte: ANP, 2018.

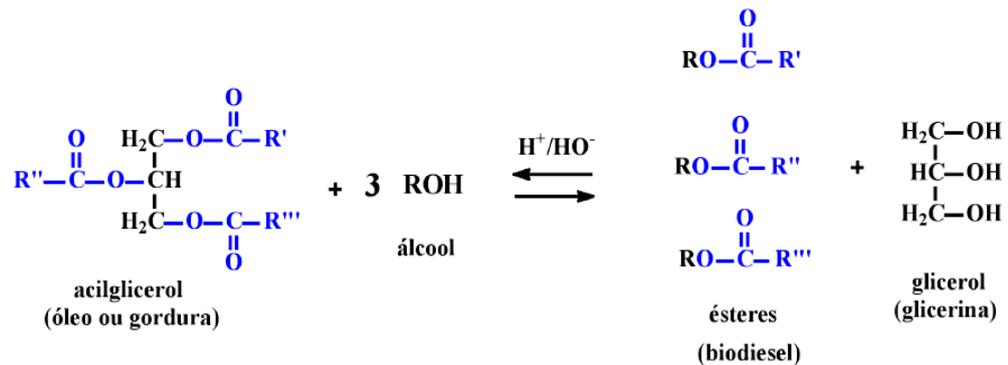
2.6 Mecanismos de obtenção do Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, proveniente de matérias primas de origem vegetal e que pode ser obtido através de três métodos principais: transesterificação, Esterificação e craqueamento ou pirolise.

2.6.1 Transesterificação

O processo de transesterificação ou alcoólise consiste na reação de um triglicerídeo presente no óleo vegetal com um álcool primário (metanol e etanol) sob a influência de um catalisador que pode ser homogêneo ou heterogêneo e ainda ser ácido ou básico (Figura 6). Assim tem-se uma reação de um éster com um álcool para formar um novo éster e um novo álcool (EMBRAPA, 2018; GOMES, 2007).

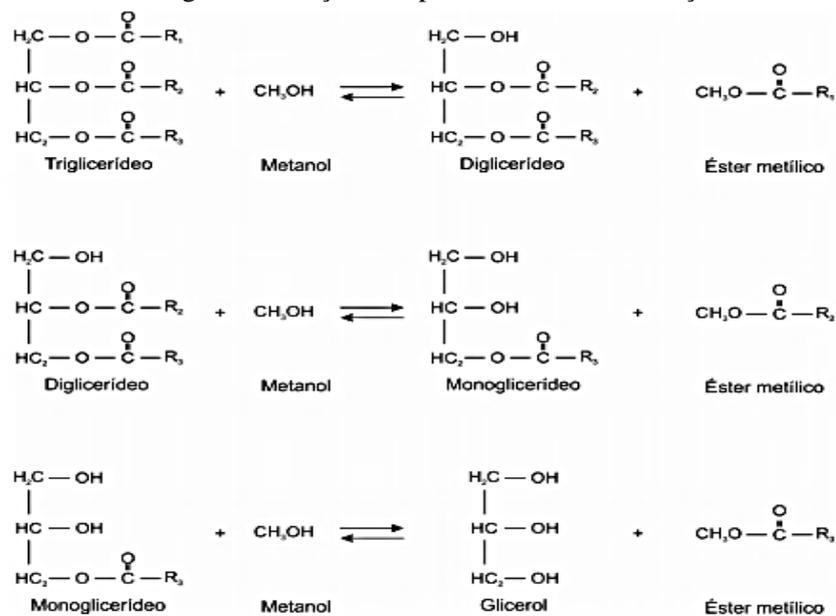
Figura 6 - Processo de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: ISSARIYAKUL; DALAI, 2014.

A partir da reação obtém-se uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos e glicerol, além de durante a reação ocorrer à formação de intermediários de mono e diglicerídeos em etapas reversíveis como mostra a Figura 7. Nessa técnica tem-se a troca do grupo COOH (ácido graxo) do óleo por um grupo hidroxila (OH⁻) decorrente do álcool. O álcool utilizado deve estar em excesso, normalmente em uma razão molar óleo/álcool de 1:3, para que ocorra a conversão do óleo em biodiesel, assim caso se deseje reverter a reação é necessário também uma maior quantidade de mols de álcool. (GARCIA, 2006 e GERIS et.al, 2007).

Figura 7 -Reação completa de transesterificação.



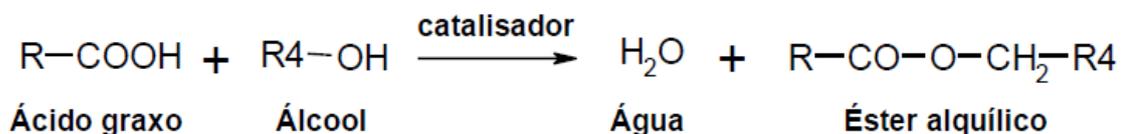
Fonte: ISSARIYAKUL; DALAI, 2014

O álcool primário mais empregado em sistemas de transesterificação é o metanol, devido algumas vantagens se comparado com o etanol, apresentando menor tamanho de cadeia, maior polaridade, menor gasto de energia e menor tempo reacional. Mesmo sendo menos vantajoso o uso da rota etílica na transesterificação deve-se levar em conta a maior oferta de etanol no território nacional, o que viabiliza sua maior acessibilidade, além de que os ésteres produzidos apresentam maior índice de cetano, são mais estáveis com relação ao processo oxidativo, são melhores como lubrificante, menor índice de iodo e pode se obter um biodiesel renovável, uma vez que o etanol brasileiro é proveniente da cana-de-açúcar e ainda apresenta menor toxicidade se comprado com o metanol (ALMEIDA, 2016).

2.6.2 Esterificação

A esterificação ocorre como consequência da reação entre um ácido graxo livre (AGL) com um álcool de cadeia curta e normalmente usa-se um catalisador ácido como, por exemplo, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico. O produto da reação são ésteres alquílicos como ocorre igualmente na reação de transesterificação, além da formação de água (Figura 8). A reação de esterificação é reversível e o catalisador é empregado no processo de obtenção do biodiesel e na forma da hidrólise inversa (BRITO, 2008; DABDOUB et. al, 2009).

Figura 8 - Reação global de esterificação



Fonte: ZATTA, 2013

No processo de da reação de esterificação o grupo carbonila do ácido graxo é protonado por um ácido de Brønsted, daí tem-se a formação de um carbocátion, este sofre o ataque do nucleofílico do álcool, o produto é um intermediário tetraédrico formando um éster e eliminando água (ALVES & PACHECO, 2014).

A matéria prima para a produção do biodiesel por esterificação é em sua grande maioria proveniente de óleos e graxas de óleos residuais de frituras e resíduos industriais, o

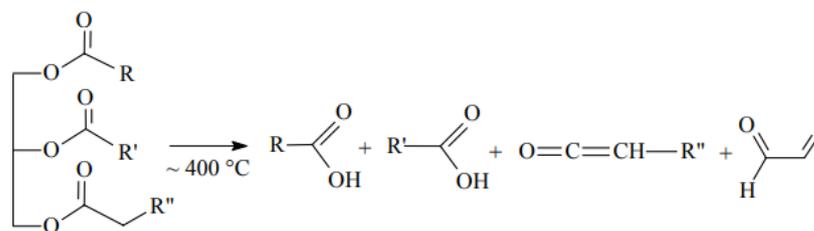
que reduz o custo com matéria prima e diminui o descarte no meio ambiente. A desvantagem da origem dessa matéria prima é o alto nível de acidez do óleo, o que pode ocasionar problemas de corrosão em equipamentos (MENDONÇA, 2013).

2.6.3 Craqueamento

A pirólise de quebra das cadeias dos óleos vegetais e gorduras animais (triglicerídeos) pelo processo de craqueamento, faz com que as cadeias maiores sejam transformadas em cadeias menores de hidrocarbonetos e estas apresentem semelhanças ao diesel de origem fóssil. Nesse processo o óleo é aquecido a temperaturas altas cerca de 400°C e em alguns casos é acrescentado ao sistema reacional um catalisador que atua como um acelerador na reação. Ocorre na reação a formação de compostos oxigenados sendo estes levemente ácidos o que pode causar danos aos motores dos veículos. (RODRIGUES, 2007; LHAMAS, 2013).

O craqueamento ocorre em duas etapas, na primeira tem-se a quebra das ligações C-O dos triglicerídeos, por decomposição térmica, essas ligações estão localizadas na parte correspondente ao glicerol e o restante da molécula são ácidos graxos (Figura 9). Na segunda etapa ocorre a decomposição das espécies formadas na primeira etapa (desoxigenação), obtendo-se cadeias menores de hidrocarbonetos saturados e insaturados (QUIRINO, 2006).

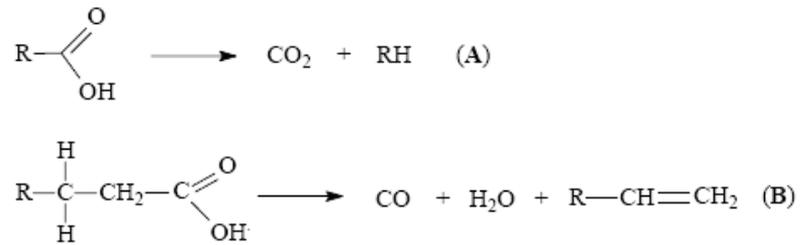
Figura 9 Reação de Craqueamento primário



Fonte: RODRIGUES, 2007.

O processo de desoxigenação dos produtos da primeira etapa do craqueamento podem ocorrer de duas formas simultaneas: descarboxilação e a descarbonilação como visto na figura 10. Na descarboxilação (A) tem-se a formação de dióxido de carbono e alcanos lineares, no processo de descarbonilação (B) tem-se a formação de monóxido de carbono, água e alcenos (EMBRAPA, 2018).

Figura 10- Processo secundário do craqueamento



Fonte: EMBRAPA, 2018.

O processo de craqueamento pode ocorrer por algumas formas, seja através da reação termo e/ou catalítica ou ainda por hidrocrackeamento. Em processos onde tem-se a inserção ao sistema um catalisador (homogêneo ou heterogêneo) e temperatura é denominado como reação termocatalítica. No processo de hidrocrackeamento tem-se uma reação que ocorre com a presença de hidrogênio o que pode reduzir os grupos oxigenados e com isso diminuir os problemas ocasionados pela oxidação nos motores de veículos (CONCEIÇÃO, 2010).

Na literatura, é possível encontrar vários trabalhos utilizando catalisadores no processo de craqueamento, dentre os quais alguns apresentam-se como alternativa: óxidos de alumínio, óxidos de silício, óxidos de molibdênio, níquel suportado em alumínio, zeólitas ácidas, ácidos fosfóricos e argilas quimicamente modificada, como a utilizada no trabalho (LIMA, 2015).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são descritos os processos realizados e os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho, as análises foram realizadas no LETEQUI- Laboratório de Tecnologia Química na Universidade Estadual da Paraíba –UEPB, campus Campina Grande. Foi utilizada a argila bentonita sódica proveniente do município de Boa Vista-PB. Como fonte de triglicerídeos para o processo de transesterificação utilizou-se o óleo de soja comprado no comércio local.

3.1 Obtenção da argila bentonita ácida

Na realização da acidificação da argila bentonita natural foi pesada 10 g de argila, que foi transferida para um balão de fundo redondo juntamente com 100 mL da solução de ácido clorídrico (HCl), nas concentrações de $0,1 \text{ MolL}^{-1}$, $0,3 \text{ MolL}^{-1}$ e $0,5 \text{ MolL}^{-1}$. A mistura foi posta em sistema de refluxo sob agitação (Figura 11) e aquecimento a 85°C , por 2 horas.

Figura 11 - Sistema reacional de refluxo



Fonte: Própria, 2018.

Após o procedimento de acidificação a mistura foi deixada decantar por 24 horas, e então foi lavada com água destilada a temperatura ambiente até se obter uma água de lavagem sem turvação, a argila foi em seguida centrifugada. A massa centrifugada foi posta em estufa para secagem, e foi realizada a maceração e o peneiramento, até se obter um pó fino que pode ser usado na transesterificação.

3.2 Obtenção do biodiesel por reação de transesterificação

Na reação de transesterificação do óleo foi empregado um sistema de refluxo onde um condensador foi acoplado a um balão de fundo redondo de 1000 mL. O sistema foi posto em aquecimento a 70°C e em agitação por 1 hora. No balão, juntamente com o óleo de soja refinado (100g - 0,1143 mols) foi inserido o álcool na razão de 1:6 (óleo: álcool), e 1g da argila bentonita tratada com ácido clorídrico, utilizada como catalisador da reação. Foi realizada uma transesterificação para cada concentração de argila ácida. O sistema é observado na Figura 12.

Figura 12 - Processo de refluxo da reação de transesterificação



Figura 13- Separação das fases do óleo, catalisador e álcool.



Fonte: Própria, 2018.

Ao término da reação o óleo foi transferido para um funil de separação e deixado em repouso (Figura 13). Posteriormente foi lavado várias vezes com água destilada, com a finalidade de remover o álcool, o catalisador e o restante de óleo que não reagiu. As amostras de biodiesel foram armazenadas em vidro âmbar em temperatura ambiente.

3.3 Análises de caracterização

3.3.1 Difractometria de raio X (DRX)

A análise de difratometria foi realizada no laboratório LABNOV (Laboratório de Novos Materiais), localizado na Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), campus Campina Grande. O equipamento utilizado foi o Shimadzu XRD 6000. Os detalhes operacionais da

técnica foram definidos como segue: Radiação $K\alpha$ de cobre a 40 kV/30 mA, com uma velocidade de 2°min^{-1} e um passo de $0,02^\circ$ na faixa de 2θ varredura de 2° a 50° .

3.3.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectrometria foram realizadas no laboratório de Avaliação de Desenvolvimento de Biomateriais (CERTBio), localizado na Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). O equipamento utilizado foi o spectrun 400 da marca Perkin Elmer, com comprimento de onda de $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Índice de acidez

Os índices de acidez do óleo de soja refinado e do biodiesel foram determinado por titulação, através do método recomendado pela AOCS (AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY, 2017): Método Oficial AOCS Cd 3d-63, e pela ABNT NBR 14448. O índice de acidez é determinado pela quantidade de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos livres contidos em 1 g de amostra de óleo vegetal. Os resultados foram reportados em mg KOH/g amostra. Os cálculos do índice de acidez foram realizados pela Equação:

Equação 1:

$$\text{índice de acidez (mgKOH/g óleo)} = \frac{V \times N_{ap} \times F \times \text{meq} - \text{mg(KOH)}}{(g) \text{ amostra}}$$

Onde:

V: volume gasto de hidróxido de potássio

N_{ap} : Normalidade da solução de hidróxido de potássio

F: Fator de correção da solução de hidróxido de potássio

meq-mg(KOH) : miliequivalente-grama de KOH

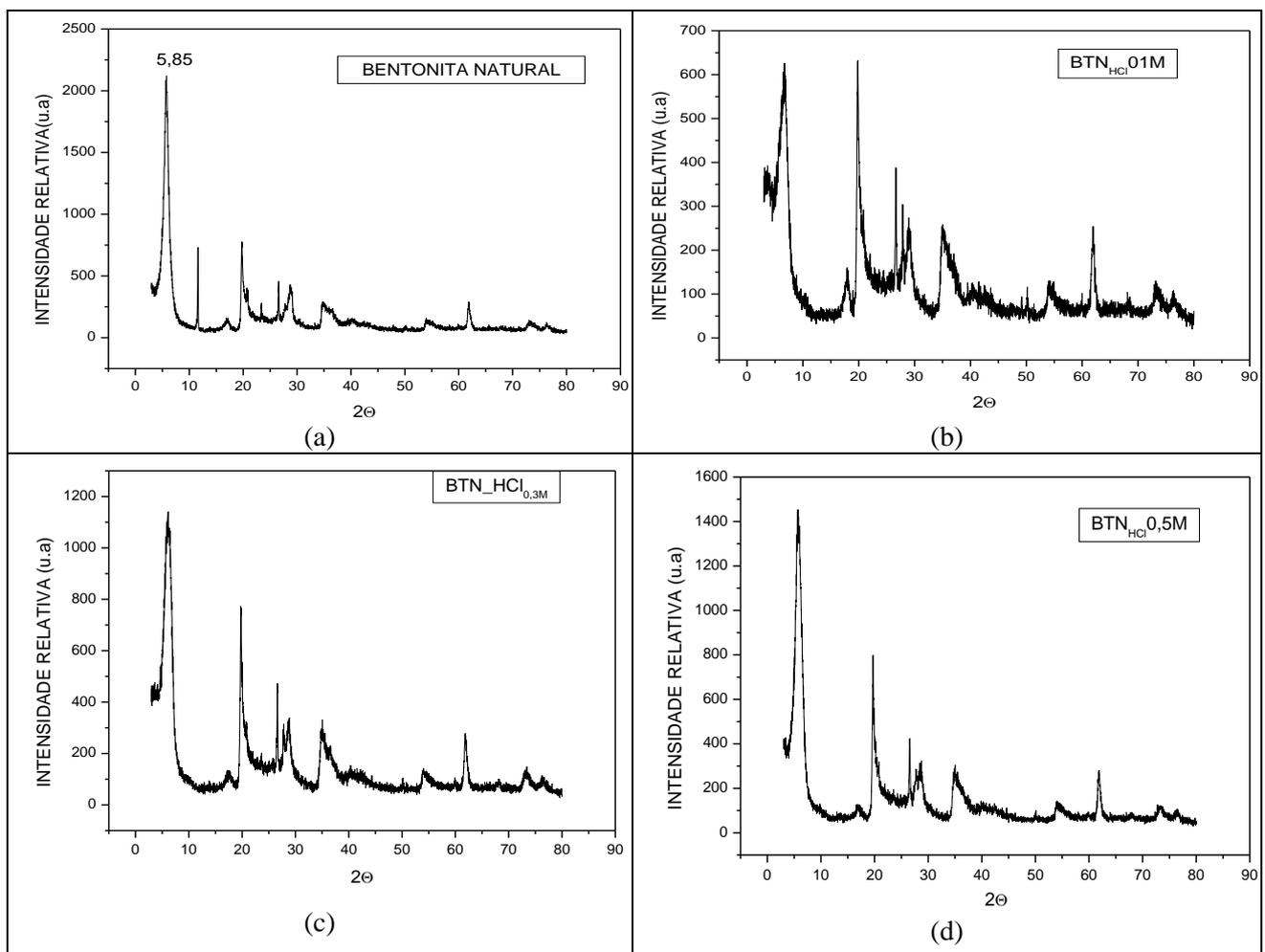
amostra: massa de óleo colocada no erlenmeyer para análise

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difratomia de raios X (DRX)

A Figura 14 apresenta os difratogramas das amostras de bentonita antes e após tratamento químico.

Figura 14 – Difratomas de raios X das amostras: (a) Bentonita sódica natural. (b) Bentonita acidificada com HCl à $0,1\text{MolL}^{-1}$; (c) Bentonita acidificada com HCl à $0,3\text{ MolL}^{-1}$; (d) Bentonita acidificada com HCl à $0,5\text{ MolL}^{-1}$.



Fonte: Própria, 2018.

No difratograma de raio X da argila natural (não tratada) é possível observar a presença de esmectitas o componente argiloso de maior relevância presente na bentonita. Verifica-se ainda a presença de argilominerais (quartzo, feldspato e hematita) isso de acordo com a distância interplanar da argila. Nas argilas tratadas com ácido HCl ($0,1$; $0,3$ e $0,5$

MolL⁻¹) são identificados os mesmos componentes porém com redução da intensidade, assim como verificado por Motta (2016).

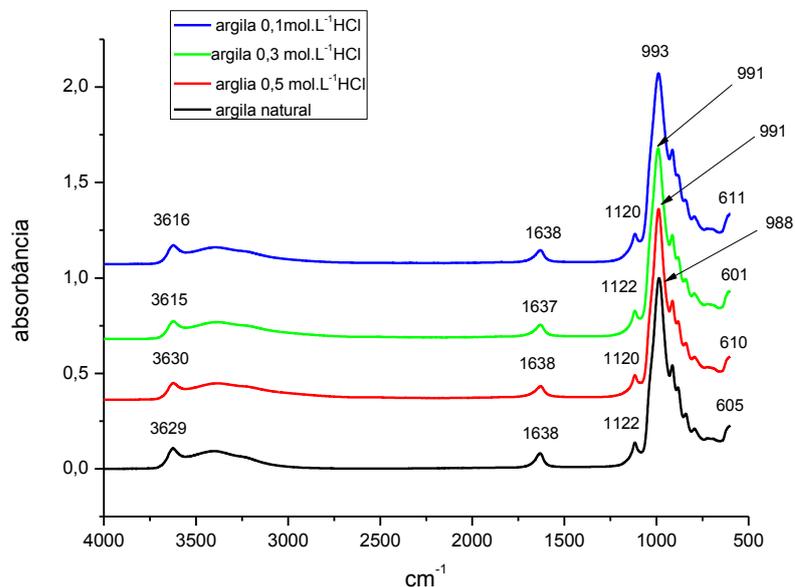
É possível observar que na argila bentonita natural o pico correspondente a esmectita ($2\theta = 5,85$), não sofre grande modificação se comparando as argilas acidificas, comprovando que não ocorreu colapso estrutural durante o processo de acidificação da argila. De acordo com Silva (2012) e Rodrigues (2003), possivelmente ocorreu uma redução da intensidade relativa desse pico principal. Possivelmente ocorreu uma fragmentação da estrutura da argila ou início de um colapso estrutural com a inserção do íon hidrônio. Assim como observado na literatura.

Foi observado que com o aumento da concentração de ácido clorídrico, não ocorreram alterações na argila, está manteve sua estrutura cristalina 2:1, permanecendo sem alterações significativas no espaçamento basal e ainda mantendo os picos característicos da esmectita. Diante disso a argila ativada com concentração de 0,5MolL⁻¹ apesentou melhor estabilidade estrutural com valores menores de redução da intensidade relativa.

4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) da bentonita

Os resultados obtidos no infravermelho são observados na Figura de 15, onde tem-se o espectro da argila bentonita natural, argila bentonita tratada com ácido clorídrico na concentração de $0,1 \text{ MolL}^{-1}$, argila bentonita tratada com ácido clorídrico na concentração de $0,3 \text{ MolL}^{-1}$ e a argila bentonita tratada com ácido clorídrico na concentração de $0,5 \text{ MolL}^{-1}$.

Figura 15 - Espectros de infravermelho da argila bentonita tratada com HCl nas concentrações de 0,1; 0,3 e 0,5 mol/L e da argila natural.



Fonte: Própria, 2018.

A partir dos resultados obtidos através da análise do espectro na região de infravermelho com transformada de Fourier é possível identificar que o espectro das argilas natural e tratadas com ácido apresentam bandas que variam de $3615 - 3630 \text{ cm}^{-1}$, que fazem referência à deformação axial do grupo O-H, são provenientes da água de hidratação, característicos das argilas, como mencionado por Felix (2015) e Souza (2016).

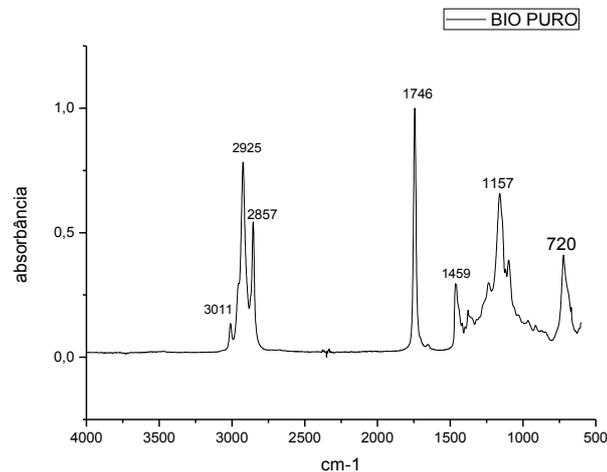
De acordo com a Figura 15, tem-se que a banda na região de 1638 cm^{-1} corresponde a água adsorvida (H-O-H). A banda observada na região de $1110 - 993 \text{ cm}^{-1}$, é referente ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si (unidades tetraédricas) e em aproximadamente 610 cm^{-1} observa-se bandas que fazem referência às vibrações de deformação do Al-O (camadas octaédricas), assim como observado em Felix (2015), Nobrega et.al (2010) e Oliveira (2014).

Através da análise de espectroscopia das argilas natura e ativa é possível observar que com a variação na concentração de ácido utilizada no tratamento não correram mudanças na formação estrutural da argila, onde as bandas vibracionais características das estruturas tetraédricas e octaédricas permaneceram inalteradas com o aumento da concentração.

4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do biodiesel

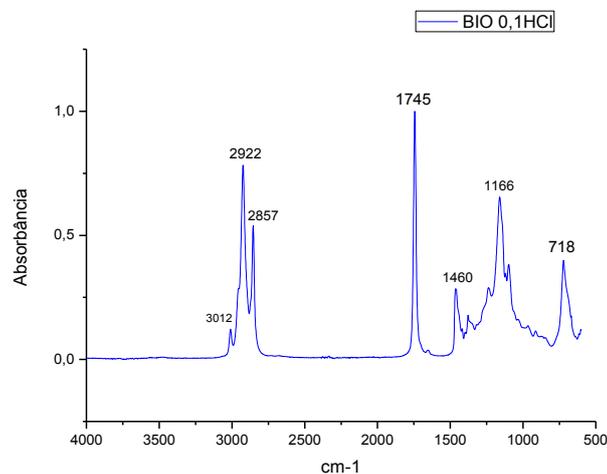
Os resultados obtidos por infravermelho das amostras de biodiesel obtido por transesterificação do óleo de soja com catalisador bentonita submetido a diferentes tratamento ácido estão mostrados nas Figuras de 16 a 19.

Figura 16- Espectro de infravermelho do biodiesel com argila natural.



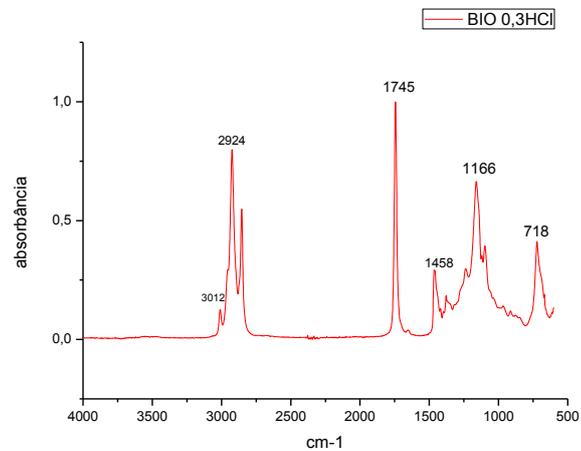
Fonte: Própria, 2018.

Figura 17- Espectro de infravermelho do biodiesel com HCl à 0,1M



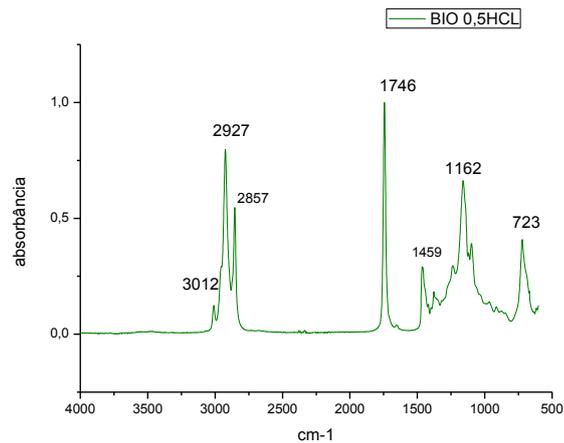
Fonte: Própria, 2018.

Figura 18-Espectro de infravermelho do biodiesel com HCl à 0,3M.



Fonte: Própria, 2018.

Figura 19-Espectro de infravermelho do biodiesel com HCl à 0,5M.



Fonte: Própria, 2018.

Nos espectros obtidos do biodiesel catalisado com a argila ácida é possível observar que na região que compreende 3300 e 2500 cm^{-1} não se observa bandas de absorção largas, o que indica que os óleos/bioóleo não apresentam umidade, assim como foi observado por Santos (2016) e Baptista (2015). Em 3012 cm^{-1} tem-se o aparecimento das instaurações. Na região de 2922- 2857 cm^{-1} , as bandas estão relacionadas ao estiramento assimétrico de CH_2 e CH_3 . É possível identificar bandas na região de 1746 cm^{-1} referentes à carbonila de éster ($\text{C}=\text{O}$), o que comprova que houve a conversão do óleo em biodiesel. As bandas em 1460 cm^{-1} estão relacionadas à deformação angular do CH_3 . As absorções próximas a 1166 são referentes a $\text{C}-\text{O}$. Na região de aproximadamente 723 cm^{-1} tem-se vibração referente a deformação CH_2 .

4.4 Determinação do índice de acidez do biodiesel

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de índice de acidez de amostras do óleo de soja antes e após a reação de transesterificação sob diferentes catalisadores. De acordo com os dados obtidos na análise de índice de acidez os valores das amostras não apresentam variações significativas se comparado com os padrões de especificação, como estabelece a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), com limite aceitável de 0,50 mg de KOH/g de óleo. Porém, os valores acima do estabelecido pela norma caracterizam um biodiesel ácido e esses altos valores de acidez podem ocasionar danos aos motores uma vez que o combustível se torna corrosivo.

Os valores do índice de acidez estão relacionados à quantidade de ácidos graxos livres oriundos do processo de degradação do óleo ou do processo de produção (SILVA, 2011). Possivelmente, o aumento na acidez do catalisador favoreceu a produção de ácidos graxos livres em maior proporção, o que ocasionou este aumento no índice de acidez.

Tabela 2 - Resultados de caracterização do índice de acidez (mg KOH/g) do óleo de soja e dos biodieseis.

Óleo	IA (mg KOH/g de óleo)	Métodos
Óleo de Soja	0,58	ABNT NBR 14448
Óleo/BTN	0,46	ABNT NBR 14448
Óleo/BT _{0,1}	0,78	ABNT NBR 14448
Óleo/BT _{0,3}	1,7	ABNT NBR 14448
Óleo/BT _{0,5}	0.81	ABNT NBR 14448

Fonte: Própria, 2018.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados analisados foi possível concluir que:

- A bentonita é estável quimicamente (tratamento ácido), pois como verificado por DRX, embora tenha havido uma pequena diminuição na intensidade dos picos a mesma mantém sua estrutura, mesmo aumentando a concentração do ácido,
- Por FTIR é possível observar bandas características de estruturas tetraédricas e octaédricas, afirmando que não ocorreu amorfização da estrutura cristalina da argila.
- Houve conversão do óleo de soja em biodiesel pelo aparecimento das bandas características da carbonila de ésteres comprovando a obtenção de biodiesel
- A argila utilizada como catalisador com concentração de $0,5\text{MolL}^{-1}$, mostra-se mais eficiente, uma vez que mesmo tendo apresentado um valor de acidez maior se comparada com a concentração de $0,1\text{MolL}^{-1}$, a argila ativada na concentração máxima apresenta menor redução de intensidade relativa e assim melhor estabilidade estrutural.
- O índice de acidez do biodiesel apresentou valores acima do especificado na norma, isso possivelmente devido à utilização de um catalisador no processo de obtenção com caráter ácido, o qual pode ter favorecido a quebra da estrutura em maior fração de ácidos graxos livres.
- A acidificação da Bentonita a torna um potencial catalisador na obtenção de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. dos S. de . **Estudo da reação de transesterificação de óleo de soja e pinhão-manso por metanólise e etanolise empregando diversos catalisadores.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Ilha Solteira, p.108. 2016.

ALVES, A. A.; PACHECO, B. T. G. **Síntese do biodiesel a partir de óleo residual através da esterificação homogênea dos ácidos graxos livres e transesterificação alcalina.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Alfenas, Instituto de Ciência e Tecnologia, Poços de Caldas, 2014.

AMARAL, R. L. **Preparação e uso de Uma Argila Organofílica como Adsorvente da Mistura de Benzeno e Tolueno.** In: XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Foz do Iguaçu, 2010.

ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.** Disponível em:<<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/re-sol-anp/2010/fevereiro&item=ran-p-4--2010>>. Acesso em: 30 jul. 2018.

BAPTISTA, B. C. S. **Transesterificação Etilica de Óleo de Girassol.** Trabalho de conclusão de curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2015.

BERNARDO, J. **Catalisadores Heterogêneos Básicos para a Produção de Biodiesel.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Instituto Superior de Engenharia de Lisboa Lisboa, p.111. 2010

BERTELLA, F. SCHWANKE, A. J. WITTEE LOPES, C. W. PENHA, F. G. Estudo da Ativação Ácida de uma Argila Bentonita. **Revista PERSPECTIVA**, v.34, n.127, p. 105-111, 2010.

BORBA, L. L. S. **Tratamento superficial de argilas com cera de carnaúba e microemulsão de óleo de coco.** Tese (Doutorado em pós-graduação em química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte. p.137 2014.

BRITO, Y. C. **Esterificação e transesterificação em presença de complexos de titânio e zircônio.** Dissertação (Mestrado em Química),- Instituto de Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. Maceió. p.71. 2008.

CALLEGARO, R. **Obtenção e caracterização de argila organofílica a partir de bentonita brasileira.** Dissertação (Mestrado Engenharia dos Materiais), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis . p.104 2017

CARASTAN, D.J. **Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos.** Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo- Escola Politécnica. São Paulo. p. 117. 2007.

CARDOSO, A. L.; LOPES, P. V. de F. .**Catalisadores Heterogêneos a base de Heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel.** Tese (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2011.

CARVALHO, L.M. **Modificação química de argilas e sua aplicação na purificação a seco biodiesel.** Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

CONCEIÇÃO, R. C. da .**Craqueamento catalítico dos óleos de inajá e maracujá para a obtenção de biocombustíveis.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Amazonas. Manaus. p.71 2010

CORDEIRO, C. S. e cols. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Quim. Nova** , São Paulo, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A .Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 3, 776-792, 2009.

EMBRAPA, **Craqueamento.** Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawqe3wx8euqg.html>. Acesso em: 12 de agos. 2018.

FELIX, P. H. D. **Modificação Química da Argila Bentonítica para uso como Suporte Catalítico para a Síntese do Biodiesel.** Tese (Doutorado Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. p.143. 2015

FOLETTI, E.L. **Influência do Tipo de Ácido usado e da sua Concentração na Ativação de uma Argila Bentonítica.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, São Paulo, 2000.

GARCIA, C. M. .**Transesterificação de óleos vegetais.** Dissertação (Mestrado em Química), - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas. p.136 2006.

GERIS, R.; SANTOS, N. A. C. dos; AMARAL, B. A.; MAIA, I. de S.; CASTRO, V. D.; CARVALHO, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1369-1373, 2007.

GOMES, M. M. da R. **Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo de peixe**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. p. 93. 2007.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Kidlington, v. 31, n. 5-6, p. 446-471, 2014.

LHAMAS, D. E.L. **Estudo do processo de craqueamento termocatalítico do óleo de palma (*elaeis guineensis*) e do óleo de buriti (*mauritia flexuosa* L.) Para produção de biocombustível**. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia), Universidade Federal do Pará. Belém. p.218. 2013.

LIMA, E. D. de. **Craqueamento Termocatalítico do óleo de soja utilizando a vermiculita ácida**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2015.

LOPES, T.C. MELO, K.C.; LUZ, P.T.S.; LIMA, R.P.; ROCHA FILHO, G.N.; COSTA, C.E.F.; ZAMIAN, J.R.; ANGÉLICA, R.; NASCIMENTO, L.A.S.; BRAGA, M. **Utilização de Bentonita Acidificada como Catalisador na Obtenção de Biodiesel, na Reação de Esterificação com Resíduo Destilado Advindo do Processo de Desodorização do Óleo de Palma (Ddop)**. In: 7º Simpósio Nacional de Biocombustíveis, Cuiabá, 2014.

MAINO, I. B. Piazza, D.; Scienza, L. C. ; Ferreira, C. A. ; Zattera, A. J. **Avaliação da Capacidade de Troca Iônica da Mmt-Na⁺ com Sais de Terras Raras para Aplicação em Nanocompósitos Poliméricos**. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros, São Paulo, 2011.

MATTOS, F. C. G. de. **Desenvolvimento de argilas montmorilonitas modificadas para aplicação em catálise**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília. Brasília. p.160. 2012

MENDONÇA, D. R. **Emprego da argila montmorillonita como catalisador para a síntese de biodiesel de sebo bovino**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia. Salvador,. p. 208. 2013.

MME. Ministério de Minas e Energia. **Resenha energética brasileira: exercício de 2017**. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/>>

/asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/consu mo-de-ene rgia-industrial-cresce-2-6-em-2017>. Brasília, DF, 2017.

MORAIS, D. M.; SPOSTO, R. M. **Propriedades Tecnológicas e Mineralógicas das Argilas e suas Influências na Qualidade de Blocos Cerâmicos de Vedação que Abastecem o Mercado do Distrito Federal.** In: Cerâmica Industrial, 2006.

MOTTA, R. J. B. **Estudo da estabilidade coloidal de argilas na presença de polifosfatos.** Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.

MEDEIROS, K. A. Sumário Mineral, *Bentonita*, DNPM, pg. 30, 2014.

NASCIMENTO, J. C. do. **Utilização de catalisadores heterogêneos do tipo mcm-41 para obtenção de biodiesel via transesterificação de óleo de fritura.** Monografia Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

NERIS, A. M. ARAÚJO ,D. ; CAVALCANTE, Y., FARIAS, A. F. F; MOURA, K. F.; CUTRIN, A. A.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; LONGO, E.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel. **Associação Brasileira de Cerâmica**, 2015.

NOBREGA, K. C.; LEITE, A. M. D. ; SOUZA, D. D. de ; ARAÚJO, E. M. ; MÉLO, T. J. A. de **Preparação e caracterização de argilas bentoníticas organofílicas para a utilização em nanocompósitos poliméricos.** In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE , A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

OLIVEIRA, C. I. R. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas para utilização como nanocargas.** In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014.

OLIVEIRA, M. F. D. **Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo.** Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. p.128. 2009.

ONU. **Organizações das Nações Unidas**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/onu-9-em-cada-10-pessoas-no-mundo-respiram-ar-poluido/>>. Acesso em: 28 de junho de 2018.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V.. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo , v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PIMENTEL, L. E. .**Avaliação Tecnológica da Viabilidade da Catálise Heterogênea na Produção Industrial de Biodiesel no Brasil**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

PONCHIO, L. A., ALVES, L. R. , OSAKI, M. **Quanto custa produzir biodiesel?**. São Paulo, 2016. Disponível em: <<https://www.cepea.esalq.usp.br/br/documentos/texto/quanto-custa-produzir-biodiesel.aspx>>. Acesso em: 20 agos. 2018.

PRADO, C. M. R. do **Produção e caracterização de biocombustíveis por craqueamento de óleos vegetais via catálise com bauxita**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Goiás. Goiânia . p.166. 2009.

QUIRINO, R. L. **Estudo do efeito da presença de alumina dopada com TiO₂ e ZrO₂ no craqueamento do óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília. Brasília. p.67. 2006.

REZENDE, M.J.C. **Uso de argila brasileira como catalisador na produção de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. p.154. 2006.

RODRIGUES, J.P. **Avaliação da produção de combustível em processo de craqueamento de óleo de soja em sistema contínuo**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de Brasília. Brasília. p.50. 2007.

RODRIGUES, M.G.F. Caracterização física e catalítica de esmectitas de Boa-Vista, Paraíba, Brasil. **Cerâmica** , São Paulo, v. 49, n. 311, p. 146-150, set. 2003.

SABINO, A. R. **Características Físico-Químicas das Argilas Utilizadas na Indústria de Cerâmica Vermelha no Município de Tabatinga: um Estudo de Caso em Indústrias do Município**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Federal do Pará. Belém. p.121. 2016.

SANTOS, M. F. V. **Produção de Biodiesel por Transesterificação Utilizando Catalisador Heterogêneo (KOH/Al₂O₃)**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SILVA, A. A. **Contribuição ao estudo das bentonitas do município de Boa Vista estado da Paraíba**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica), Universidade de São Paulo-Escola Politécnica. São Paulo. p.282. 2011.

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**, Campina Grande, v.3.2 p. 26-35. 2008.

SILVA, L. C. M. da **Processo de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade**. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis e Eficiência Energética), Instituto Politécnico de Bragança -Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Bragança. p.102. 2014

SILVA, M. M. **Ativação ácida de argilas naturais visando sua aplicação na adsorção**. In: 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 2012.

SILVA, P. R. F.; FREITAS, T. F. S. Biodiesel: o Ônus e o Bônus de Produzir Combustível. **Cienc. Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 3, p. 843-851, Junho 2008.

SILVA, T. A. R. da **Biodiesel do óleo residual: Produção através da transesterificação por metanólise e etanolise básica, caracterização físico química e otimização das condições reacionais**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. p.152. 2011

SOUZA, A. P. L. **Estudo comparativo de diferentes sais orgânicos na organofilização da argila bentonita para aplicação como adsorvente de compostos orgânicos**. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2016.

TAVARES, M. H. A. **Obtenção de catalisadores heterogêneos para a reação de transesterificação**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão. São Luís. p.83. 2010

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado. **Revista Química Nova**, Santo André, v. 32, n. 3, p. 809-817. 2009.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Editora Interferência, 2º edição, Rio de Janeiro, 2001, 271p.

ZANINI, A. E. **Seleção, Purificação e Modificação de Argilas para Aplicação em Nano-Sistemas 1D**. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial), Universidade Federal da Bahia. Salvador. p.375. 2013.

ZATTA, L. **Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos**. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Paraná. Curitiba. p.175. 2013.