



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

**JOSÉ KELYSON DOS SANTOS**

**ESTUDO SOBRE A INTERCALAÇÃO E PILARIZAÇÃO DA ARGILA  
VERMICULITA COM O ÍON DE KEGGIN PARA FINS CATALÍTICOS**

**CAMPINA GRANDE  
2014**

**JOSÉ KELYSON DOS SANTOS**

**ESTUDO SOBRE A INTERCALAÇÃO E PILARIZAÇÃO DA ARGILA  
VERMICULITA COM O ÍON DE KEGGIN PARA FINS CATALÍTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)  
apresentado a Universidade Estadual da  
Paraíba, como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em  
Química Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Maristela Alves  
da Silva

**CAMPINA GRANDE  
2014**

É expressamente proibida 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 da dissertação.

S237e Santos, José Kelyson dos.  
Estudo sobre a intercalação e pilarização da argila vermiculita com o íon de kegginn para fins catalíticos [manuscrito] / José Kelyson dos Santos. - 2014.  
38 p. : il. color.

Digitado.  
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.  
"Orientação: Profa. Dra. Maristela Alves da Silva, Departamento de Química".

1. Vermiculita. 2. Íon de Keggin. 3. Pilarização. I. Título.  
21. ed. CDD 338.7

JOSÉ KELYSO DOS SANTOS

ESTUDO SOBRE A INTERCALAÇÃO E PILARIZAÇÃO DA ARGILA VERMICULITA  
COM O ÍON DE KEGGIN PARA FINS CATALÍTICOS

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC)  
apresentado a Universidade Estadual da  
Paraíba, como requisito parcial à  
obtenção do título de Bacharel em  
Química Industrial.

Aprovado em: 12 / 12 / 2014.

BANCA EXAMINADORA

*Maristela Alves da Silva*

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maristela Alves da Silva (Orientadora)  
DQ/CCT/UEPB

*Djane de Fátima Oliveira*

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Djane de Fátima Oliveira  
DQ/CCT/UEPB

*Edilâne Laranjeira*

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Edilâne Laranjeira  
DQ/CCT/UEPB

## **AGRADECIMENTOS**

Muitos esforços foram necessários para percorrer os caminhos deste TCC, muitas foram às pessoas que forneceram uma forte colaboração e compreensão. É com imensa gratidão que dedico este trabalho a todos.

A Deus que me permite sonhar, conquistar, que me faz evoluir, mesmo na posição de pecador que sou.

Sou grato a todos os professores desta instituição (UEPB), pela confiança, pelos ensinamentos que em muito contribuíram para o meu amadurecimento científico e em especial a professora Dra. Maristela Alves da Silva pela força e conhecimentos transmitidos, pela a atenção dedicada e pela gentileza de aceitar-me como orientando.

Aos meus pais, Francisco de Assis dos Santos e Maria José Alves Santos, que me presentearam com a riqueza do estudo e por terem me ensinado a viver com dignidade e, sobretudo responsabilidade.

Ao meu irmão, José Fábio dos Santos, e meus familiares pela força que me impulsionou durante esta caminhada, fazendo-me acreditar que a realização do meu sonho era possível.

A minha grande amiga Luciana Leôncio, pelo companheirismo durante esta jornada. Devo muito a você.

Aos meus mais que especiais amigos, pela amizade incondicional e pelas inúmeras vezes em que escutaram meus desabafos e me deram força para superar os momentos de desânimo, saibam que vocês estarão pra sempre guardados do lado esquerdo do peito...

“... E formou o Senhor Deus o homem do pó da  
Terra e soprou em seus narizes o fôlego da vida...”  
Gêneses 2:7

“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes.”

(Isaac Newton / 1643-1727)

## RESUMO

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, assim como do carvão e de gases naturais. Estas fontes são finitas e no contexto atual serão consumidas em poucas dezenas de anos. Uma possível alternativa ao combustível fóssil é a utilização de biocombustíveis e dentre estes, o biodiesel. A grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel faz uso da catálise tradicional homogênea onde a recuperação do catalisador é muito complicada, resultando em perda desse material. O uso de catalisadores sólidos (heterogêneos) recebe destaque especial, e dentre as principais vantagens pode-se destacar a simples recuperação do catalisador, boa estabilidade térmica e a porosidade. Dentre os vários sólidos utilizados como catalisador como, por exemplo, as peneiras moleculares, a argila vermiculita foi selecionada como um sólido alternativo para o estudo de intercalação e pilarização deste mineral, com o objetivo de utilizar a argila pilarizada em reações de termocraqueamento de óleos vegetais. Neste trabalho, a vermiculita foi tratada quimicamente para se tornar homoiônica por meio da troca com o sódio, intercalada com uma solução contendo alumínio e calcinada. O material pilarizado pelo polihidroxidação de alumínio [Al(OH)<sub>3</sub>] conhecido como íon de Keggin, foi caracterizado por difratometria de raios X, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos após o processo de intercalação e pilarização indicam que houve uma diminuição do espaçamento basal da argila.

**Palavras-Chave:** Vermiculita. Íon de Keggin. Pilarização.

## ABSTRACT

Much of the energy consumed in the world comes from oil, and coal and natural gas. These sources are finite and in the current context will be consumed in a few decades. A possible alternative to fossil fuel is the use of biofuels and of these, biodiesel. The vast majority of industrial production processes makes the use of traditional biodiesel homogeneous catalysis where the catalyst recovery is very complicated, resulting in loss of material. The use of solid catalysts (heterogeneous) receives special attention, and among the main advantages can highlight the simple recovery of the catalyst, good thermal stability and porosity. Amongst the various solid used as a catalyst, for example, molecular sieves, vermiculite clay was selected as an alternative for the study of solid intercalation and pillaring this mineral in order to use pillared clay in reactions of vegetable oils termocraqueamento . In this work, the vermiculite was chemically treated to make it homoionic through the exchange with sodium, interspersed with a solution containing aluminum and calcined. The material pilarizado by aluminum polihidroxicação  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  known as Keggin ion, was characterized by X-ray diffraction, infrared and scanning electron microscopy. The results obtained after the process of intercalation and pillaring indicate that there was a decrease in the basal spacing of the clay.

Keywords: Vermiculite. Keggin ion. Pillarization.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Demanda de Energia Primária em 2035 (Mtoe – Equivalência a milhões de toneladas de petróleo).....	13
Figura 2 – Parcela do crescimento global esperada para a demanda de energia primária no período de 2012 – 2013.....	14
Figura 3 – Distribuição dos principais países produtores de biodiesel no mundo no ano de 2005.....	16
Figura 4 – Ranking da produção de biodiesel no mundo no ano de 2010.....	16
Figura 5 – Perfil nacional da distribuição das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.....	17
Tabela 1 – Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil – 2005-2013.....	18
Figura 6 – Reação global para o craqueamento primário de triglicerídeos.....	20
Figura 7 – Reações do craqueamento secundário de triglicerídeos: descarboxilação (A) e descarbonilação (B).....	21
Figura 8 – Representação das folhas tetraédricas e octaédricas de uma esmectita.....	23
Figura 9 – Estrutura da Vermiculita homoiônica.....	24
Figura10 – Diagrama esquemático da pilarização de uma esmectita com alumina.....	26
Tabela 2 – Espaços basais de argilas e de argilas pilarizadas.....	28
Figura11 – Imagem do sistema utilizado na etapa de obtenção da argila homosódica.....	30
Figura12 – Difrátogramas da vermiculita natural calcinada, após a troca iônica com sódio e pilarizada com o polióxido de alumínio (íon de Keggin).....	32
Figura13 – Espectro de infravermelho da vermiculita natural onde se observa as bandas características do material.....	33
Figura14 – Imagem da micrografia da vermiculita natural obtida por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>1.1</b>	<b>Objetivo</b> .....	12
<b>1.1.1</b>	<i>Objetivo geral</i> .....	12
<b>1.1.2</b>	<i>Objetivos específicos</i> .....	12
<b>2.</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	13
<b>2.1</b>	<b>Perfil atual da matriz energética mundial</b> .....	13
<b>2.2</b>	<b>Biocombustível</b> .....	15
<b>2.3</b>	<b>Biodiesel</b> .....	15
<b>2.3.1</b>	<i>Contexto histórico e Panorama mundial de produção</i> .....	15
<b>2.3.2</b>	<i>Biodiesel - Definição e Matéria-prima</i> .....	17
<b>2.4</b>	<b>Mecanismos de obtenção de biodiesel</b> .....	18
<b>2.4.1</b>	<i>Esterificação</i> .....	18
<b>2.4.2</b>	<i>Transesterificação</i> .....	19
<b>2.4.3</b>	<i>Craqueamento</i> .....	19
<b>2.4.3.1</b>	<i>Craqueamento térmico</i> .....	20
<b>2.4.3.2</b>	<i>Craqueamento termocatalítico</i> .....	21
<b>2.5</b>	<b>Catalisadores heterogêneos</b> .....	21
<b>2.5.1</b>	<i>Argilas como catalisadores</i> .....	22
<b>2.5.2</b>	<i>Estrutura das argilas</i> .....	22
<b>2.5.3</b>	<i>Classificação dos argilominerais</i> .....	23
<b>2.5.4</b>	<i>Vermiculita</i> .....	24
<b>2.5.5</b>	<i>Propriedades e modificações em argilas</i> .....	25
<b>2.5.5.1</b>	<i>Processo de intercalação em argilas</i> .....	25
<b>2.5.5.2</b>	<i>Processo de pilarização</i> .....	26
<b>2.6</b>	<b>Caracterização dos argilominerais</b> .....	27
<b>2.6.1</b>	<i>Determinação do espaço interlamelar por difração de raios X</i> .....	27
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	29
<b>3.1</b>	<b>Preparação da vermiculita para o processo de intercalação</b> .....	29
<b>3.2</b>	<b>Obtenção da vermiculita homo-sódica</b> .....	29
<b>3.3</b>	<b>Preparo da solução intercalante (íon de Keggin)</b> .....	29

3.4	Obtenção da vermiculita intercalada.....	30
3.5	Obtenção da vermiculita pilarizada.....	30
3.6	Caracterização do material antes e após o processo de pilarização.....	31
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1	Difratometria de raios X.....	32
4.2	Espectroscopia na região do Infravermelho.....	33
4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
5.	CONCLUSÃO.....	35
	REFERÊNCIAS.....	36

## 1 INTRODUÇÃO

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, assim como do carvão e de gases naturais. Estas fontes são finitas e no contexto atual serão consumidas em poucas dezenas de anos.

A grande demanda de energia no mundo industrializado, assim como no setor doméstico, e os problemas de poluição causados pelo uso de combustíveis fósseis tornam cada vez mais necessários o desenvolvimento de outras fontes de energia renováveis e de menor impacto ambiental (MEHER et al., 2006).

Uma possível alternativa ao combustível fóssil é a utilização de biocombustíveis. Tais combustíveis são derivados de produtos renováveis, e a exemplos temos o etanol combustível (ou bioetanol), derivado da cana de açúcar, milho, beterraba, dentre outros; e o biodiesel, o qual é derivado de óleos e/ou gorduras. Este combustível pode ser produzido a partir de oleaginosas – como a soja, mamona, dendê, girassol ou mesmo do óleo residual descartado após a fritura de alimentos – através de processos de transesterificação com o álcool etílico ou metílico na presença de um catalisador (NOGUEIRA, 2011).

A grande maioria dos processos de produção industrial do biodiesel ao redor do mundo emprega atualmente o metóxido de sódio como catalisador, ainda que isto exija o uso de óleos neutros, com baixo teor de ácidos graxos livres e com baixo teor de água. Embora o uso da catálise tradicional homogênea com NaOC tenha já sido otimizada para a sua aplicação industrial, existe na literatura o consenso de que a recuperação do catalisador homogêneo é muito complicada, resultando em perda desse material, sendo, portanto, descrita como uma séria desvantagem. Devido a isso, o desenvolvimento de novos catalisadores para a produção de biodiesel é, na atualidade, uma área de pesquisa muito ativa e dinâmica, tanto na área acadêmica como industrial (DABDOUB et al., 2009).

Muita atenção tem sido focada em sistemas heterogêneos no intuito de aumentar a eficiência da produção, reduzir os custos do biodiesel e eliminar o que é descrito como as grandes desvantagens da catálise alcalina. O uso de catalisadores sólidos (heterogêneos) recebe destaque especial, pois a recuperação do catalisador é mais simples a partir da mistura sólido-líquido. Outra grande vantagem é que a catálise heterogênea elimina a possibilidade de formação de sabão, salvo algumas exceções como é o caso do uso do CaO (KOUZU et al., 2001).

Dos catalisadores heterogêneos citados atualmente na literatura, o uso de argilas merece destaque. Os catalisadores a base de argila podem ser considerados bastante promissores devido a sua alta versatilidade, propriedades facilmente manipuláveis, seletividade, baixo custo da matéria-prima, facilidade de recuperação e reutilização (VACCARI, 1999).

O grupo da vermiculita apresenta interesse particular por pertencer à família dos argilominerais 2:1, com distância interplanar basal de 10 Å na forma anidra e de 12-15 Å na forma hidratada. Suas propriedades lamelares permitem modificações

químicas que ocorrem por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca dos cátions originalmente presentes nas lacunas interlamelares. Estas rotas são eficazes para que se processe, por exemplo, a imobilização de catalisadores complexos na estrutura de minerais, tornando possível a efetivação de reações no estado sólido, com grande semelhança àquelas que ocorrem em solução (PINNAVAIA, 1983).

Dessa forma, neste trabalho a argila vermiculita foi selecionada para o estudo de intercalação e pilarização deste mineral, com o objetivo de utilizar a argila intercalada em reações de termocraqueamento de óleos vegetais.

## **1.1 Objetivo**

### *1.1.1 Objetivo geral*

Realizar modificação no argilomineral vermiculita utilizando o processo da pilarização com o íon de Keggins, para utilização como catalisador heterogêneo.

### *1.1.2 Objetivos específicos*

- Realizar tratamentos físicos na argila natural: trituração e peneiramento em malha ABNT 200 Mesh;
- Realizar tratamentos químicos na argila após beneficiamento físico: troca iônica com sódio para tornar a argila homoiônica (homosódica);
- Preparação da solução intercalante com hidróxido de sódio e cloreto de alumínio (íon de Keggins);
- Realizar a intercalação da vermiculita com a solução intercalante;
- Obtenção da vermiculita pilarizada através da calcinação em forno múfla;
- Caracterizar a argila antes e após o processo de pilarização

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Perfil atual da matriz energética mundial

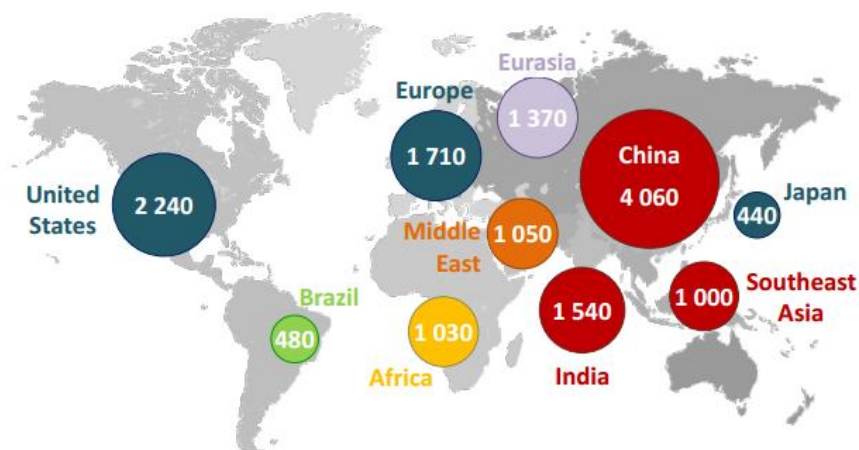
O mundo utiliza majoritariamente no seu suprimento energético, as fontes energéticas primárias não renováveis, em particular, os combustíveis fósseis – petróleo, carvão mineral e gás natural. Esses insumos têm apresentado elevadas taxas de crescimento do consumo, devido, principalmente, ao desempenho das economias emergentes, lideradas pela China e pela Índia.

O avanço do desenvolvimento industrial, tecnológico e econômico, bem como o aumento brusco da população no globo durante os últimos anos, sugere uma série de mudanças na matriz energética mundial, visto que, a energia é o principal insumo deste desenvolvimento econômico respaldado na produção em massa, que busca todos os dias ampliar seu mercado consumidor.

De acordo com o relatório “World Energy Outlook 2013”, que a International Energy Agency (IEA) divulgou está ocorrendo uma inversão de papéis entre os países no cenário energético mundial. Aqueles que antes figuravam como importadores estão se tornando exportadores e estes estão entre as principais fontes de crescimento da demanda atual.

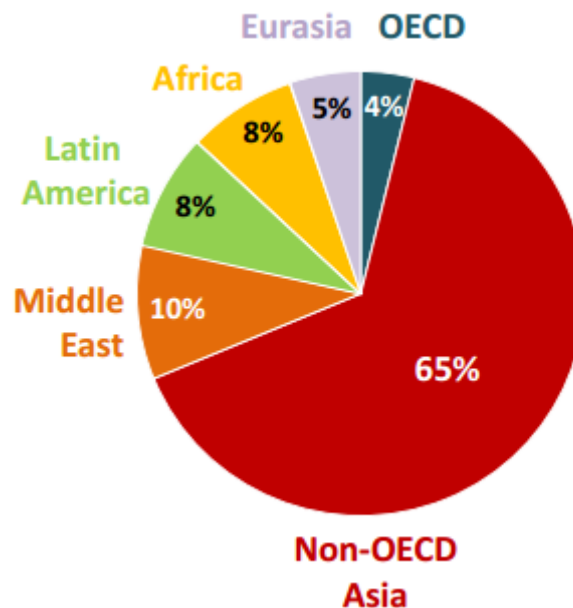
A Figura 1 ilustra a demanda de energia primária esperada para o ano de 2035 e a Figura 2 ilustra a parcela de crescimento global esperada para os anos 2012 - 2035. Estas figuras mostram que o motor do desenvolvimento da demanda de energia deslocou-se para o sul da Ásia, onde a China é a principal força motriz do aumento da demanda energética da década atual, mas a Índia assume como a principal fonte de crescimento na década de 2020.

**FIGURA 1 – Demanda de Energia Primária em 2035 (Mtoe – Equivalência a milhões de toneladas de petróleo)**



Fonte: OECD/IEA (2013).

**FIGURA 2 – Parcela do crescimento global esperada para a demanda de energia primária no período de 2012 – 2013.**



Fonte: OECD/IEA (2013).

A matriz energética de um país compreende as diferentes fontes de energia disponíveis para o uso nas mais diversas atividades sociais. Hoje, um dos maiores desafios enfrentados pelas nações é a busca por fontes renováveis limpas e baratas, alternativas sustentáveis que trazem benefícios ambientais, por serem menos poluentes e econômicas, uma vez que diminuem a dependência dos combustíveis fósseis.

O Brasil possui a matriz energética mais renovável de todo o mundo industrializado. No país, 45,3% de toda a produção energética é proveniente de recursos capazes de se refazerem em um curto período de tempo, as chamadas fontes renováveis. Entre as principais estão os biocombustíveis, a biomassa e os recursos hídricos, além das energias solar e eólica.

Quando fala-se em matriz energética mundial, as fontes renováveis representam apenas 13% do total em países industrializados. Nações consideradas em desenvolvimento têm um índice ainda menor, de apenas 6% no parâmetro global, o petróleo tem a maior participação como fonte de energia.

No Brasil o petróleo corresponde a 37% da energia gerada. Altamente poluente, está entre as principais causas do aumento do efeito estufa no mundo todo. Além disso, a dependência dos combustíveis fósseis pode gerar uma crise energética, uma vez que são fontes finitas e já escassas.

## 2.2 Biocombustível

Os biocombustíveis são considerados fonte de energia limpa e renovável e estão disponíveis em grande abundância na natureza, além de serem produzidos em grande e pequena escala pela agricultura moderna.

De acordo com a definição técnica da Lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005, biocombustível é o combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme o regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil.

Biocombustíveis são materiais biológicos que, quando em combustão, possuem a capacidade de gerar energia para realizar trabalho. Este tipo de combustível está relativamente novo no mercado mundial e nacional, se comparado com os combustíveis fósseis (PINHO, 2006). “As características principais de um biocombustível sustentável adequado são: ter potencial de substituir os combustíveis fósseis, porém não devem afetar o suprimento global de alimentos; ter saldo líquido positivo de energia, ou seja, fornecer mais energia do que aquela utilizada para produzi-lo; e, ter menor impacto ambiental ou proporcionar benefícios ambientais como a redução de Gases de Efeito Estufa (GEEs)” (SIVAKUMAR et al., 2010 e JOHNSON et al., 2007).

Uma possível alternativa para o combustível fóssil é a utilização de combustíveis derivados de produtos renováveis, tais como o etanol combustível (ou bioetanol), derivado da cana de açúcar, milho, beterraba, dentre outros; e o biodiesel, o qual é derivado de óleos e/ou gorduras. Este combustível pode ser produzido a partir de oleaginosas – como a soja, mamona, dendê, girassol ou mesmo do óleo residual descartado após a fritura de alimentos – através de processos de transesterificação com o álcool etílico ou metílico (NOGUEIRA, 2011).

## 2.3 Biodiesel

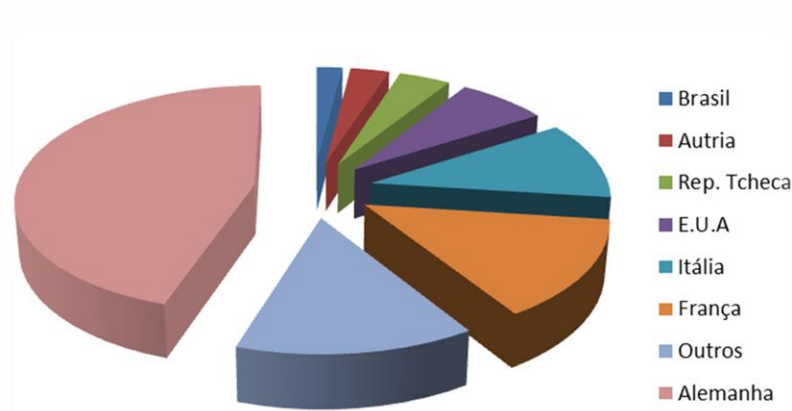
### 2.3.1 Contexto histórico e Panorama mundial de produção

Segundo, Shay (1993), a utilização de óleos vegetais como combustível não é de fato uma ideia nova. Em 1898, Rudolf Diesel, apresentou um motor que utilizava óleo de amendoim. Apesar da utilização dos óleos vegetais não apresentar grande repercussão na época, uma vez que o petróleo apresentava custos mais atraentes, Diesel fez a seguinte afirmação: “*A utilização de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje, mas no futuro se tornarão tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente*”. Os países do continente Europeu foram os primeiros a aderirem à produção comercial do biodiesel no mundo. É tão verdade



que em um relatório divulgado pela IFP (2007) o principal país produtor do mundo era a Alemanha, seguido da França e da Itália (figura 3).

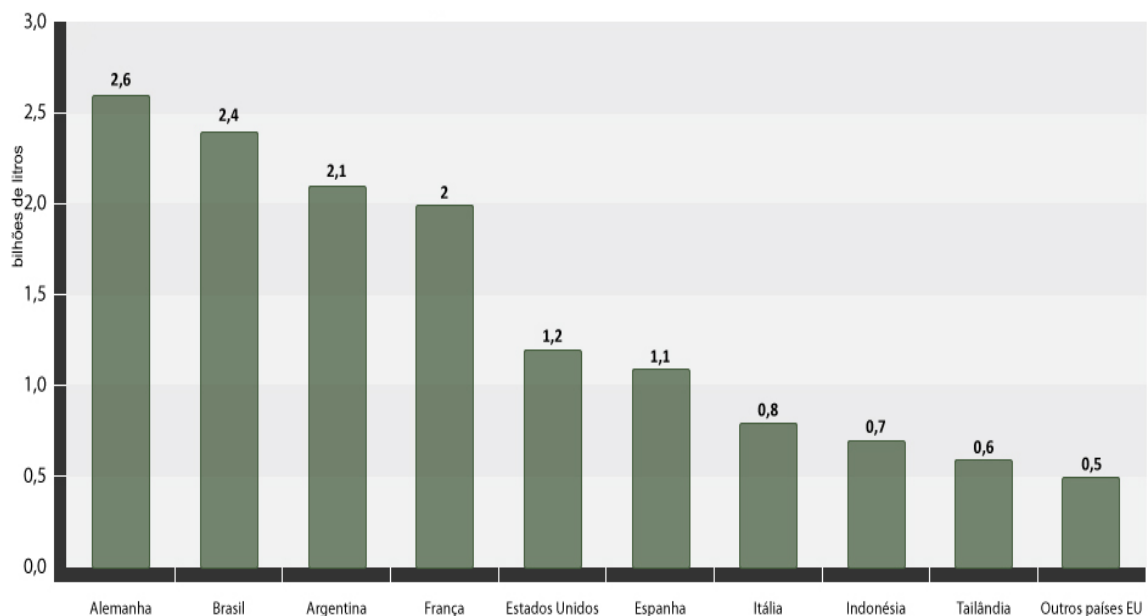
**FIGURA 3 - Distribuição dos principais países produtores de biodiesel no mundo no ano de 2005.**



Fonte: IFP (2007).

Na edição de Junho de 2011 do Boletim Mensal dos Combustíveis Renováveis anunciado pelo Ministério de Minas e Energia – MME o Brasil já era apontado como o segundo maior produtor mundial com uma produção de 2,4 bilhões de litros de biodiesel atrás apenas da Alemanha que apresentou uma produção de 2,6 bilhões de litros conforme apresenta a figura 4 a seguir:

**FIGURA 4 - Ranking da produção de biodiesel no mundo no ano de 2010.**



Fonte: BiodieselBR: Compilação feita pelo MME, a partir de dados da ANP, EIA e F. O. Licht.

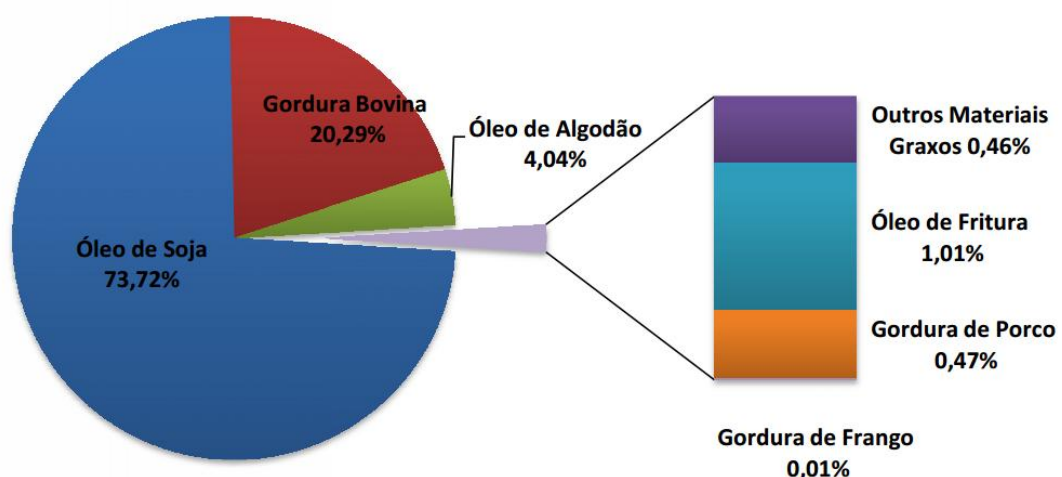
### 2.3.2 Biodiesel - Definição e Matéria-prima

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP por meio do Regulamento Técnico nº 07/2008, define o biodiesel como sendo um “combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos oriundos de óleos vegetais ou gorduras animais, designado por B100 (biodiesel puro)”. Uma definição mais ampla descreve o biodiesel como um combustível renovável derivado de óleos vegetais, como girassol, mamona, soja, babaçu e demais oleaginosas, ou de gorduras animais, usado em motores a ciclo-diesel, em qualquer concentração de mistura com o diesel. Ainda pode ser definido como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores de combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (Lei 11.097/2005).

O biodiesel é um biocombustível derivado do monoalquil éster de ácidos graxos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis, possuindo propriedades físico-químicas similares ao óleo diesel de petróleo que pelas suas características é um substituto natural do diesel (CRUZ et al., 2006).

Conforme ilustra Figura 5 publicada no Boletim Mensal do Biodiesel da ANP em outubro de 2014 a produção de biodiesel no Brasil é sustentada por três matérias-primas principais, dentre as quais podemos destacar o óleo de soja responsável por aproximadamente um terço da produção nacional.

**FIGURA 5 - Perfil nacional da distribuição das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel.**



Fonte: ANP (2014).

A soberania do óleo de soja frente às outras matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel é evidente desde o início da produção em escala industrial desse biocombustível no Brasil. A Tabela 1 apresenta a evolução da produção do biodiesel no País ao longo dos últimos oito anos com base na utilização das matérias-primas disponíveis.

TABELA 1 - Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) no Brasil – 2005-2013.

Anos	Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel (B100) (m³)				Total
	Óleo de soja	Óleo de algodão	Gordura de animal <sup>1</sup>	Outros materiais graxos <sup>2</sup>	
2005	226	-	-	510	736
2006	65.764	-	816	2.431	69.012
2007	353.233	1.904	34.445	18.423	408.005
2008	967.326	24.109	154.548	31.655	1.177.638
2009	1.250.590	70.616	255.766	37.863	1.614.834
2010	1.980.346	57.054	302.459	47.781	2.387.639
2011	2.171.113	98.230	358.686	44.742	2.672.771
2012	2.105.334	116.736	458.022	39.805	2.719.897
2013	2.231.464	64.359	578.427	46.756	2.921.006
13\12 %	5,99	- 44,87	26,29	17,46	7,39

Fonte: adaptado ANP\SPQ, conforme Resolução ANP nº17/2004

<sup>1</sup>Inclui gordura bovina, gordura de frango e gordura de porco. <sup>2</sup>Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de mamona, óleo de sésamo, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

## 2.4 Mecanismos de obtenção de biodiesel

O Biodiesel é um combustível biodegradável, oriundo de fontes renováveis, obtido comumente a partir da reação química de óleos ou gorduras com um álcool, na presença de um catalisador, geralmente alcalino. Este processo é necessário para a redução da alta viscosidade dos triglicerídeos (NOGUEIRA, 2011).

Este pode ser obtido através de três processos: esterificação, transesterificação e craqueamento.

### 2.4.1 Esterificação

A esterificação é uma reação química reversível, na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água.

### 2.4.2 Transesterificação

A transesterificação é, atualmente, o processo mais utilizado para a produção de Biodiesel e consiste em uma reação química entre um éster e um álcool na presença de um catalisador (KOH, NaOH e  $S$ ), da qual resulta um novo éster e um álcool. Este processo tem por objetivo modificar a estrutura molecular do óleo vegetal, tornando-a praticamente idêntica à do óleo diesel e por consequência com propriedades físico-químicas similares.

Industrialmente, a produção de biodiesel resulta de um processo catalítico homogêneo em que a transesterificação do óleo vegetal é realizada com metanol e, em geral, na presença de hidróxido de sódio ou potássio como catalisador. Estes catalisadores possuem baixo custo e fornecem altos níveis de conversão do triglicerídeo ao éster metílico correspondente, (REZENDE, 2006).

Entretanto, o uso de catalisadores homogêneos possuem várias desvantagens entre as quais, pode-se destacar:

- A formação de sabão tanto pela neutralização de ácidos graxos livres presentes no óleo quanto pela saponificação do triglicerídeo. Ambas são reações paralelas indesejáveis porque consomem parcialmente o catalisador, diminuem a conversão em biodiesel e dificultam as etapas de separação e purificação;
- A remoção destes catalisadores é tecnicamente difícil e encarece o produto final;
- A impossibilidade de reciclagem e geração de grande quantidade de rejeito;
- A dificuldade de recuperação da glicerina;
- A presença de água e ácidos graxos livres interfere na reação.

#### 2.4.3 Craqueamento

Derivado do verbo em inglês “to crack” (quebrar, dividir), também conhecido como pirólise, é um processo que provoca a quebra de moléculas de triglicerídeos por aquecimento em moléculas menores, conhecidas como hidrocarbonetos. Ocorre na ausência de ar ou oxigênio, formando uma mistura de compostos químicos com propriedades muito semelhantes às do diesel de petróleo.

Esta mistura é composta por hidrocarbonetos saturados, insaturados ou aromáticos: cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Estes últimos são compostos oxigenados que os tornam indesejáveis à utilização do biocombustível, pois deixam o produto ácido e podem levar os motores que o utilizam à corrosão. A pirólise de óleos e gorduras pode ser realizada via craqueamento térmico ou termocatalítico. O craqueamento térmico produz misturas complexas que são quimicamente semelhantes ao óleo diesel. Para a quebra das grandes moléculas em moléculas menores, são utilizados catalisadores (JARDINE, 2011).

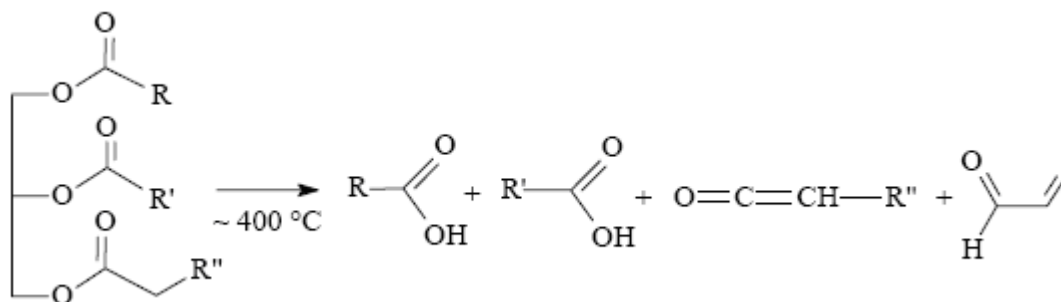
### 2.4.3.1 Craqueamento térmico

O craqueamento térmico caracteriza-se pela degradação dos óleos e gorduras por altas temperaturas e na presença de catalisadores. Ao atingir temperaturas próximas a 400 °C, as ligações químicas dos triglicerídeos se rompem, formando moléculas menores, com características físico-químicas semelhantes às dos combustíveis fósseis (JARDINE, 2011).

No processo de craqueamento térmico, duas etapas distintas e sucessivas ocorrem:

- Na etapa inicial, craqueamento primário, ocorre à formação de ácidos carboxílicos, obtidos pelo rompimento de ligações de carbono e oxigênio, entre a parte glicérida e o resto da cadeia carbônica do triglicerídeo como apresenta a figura 6.

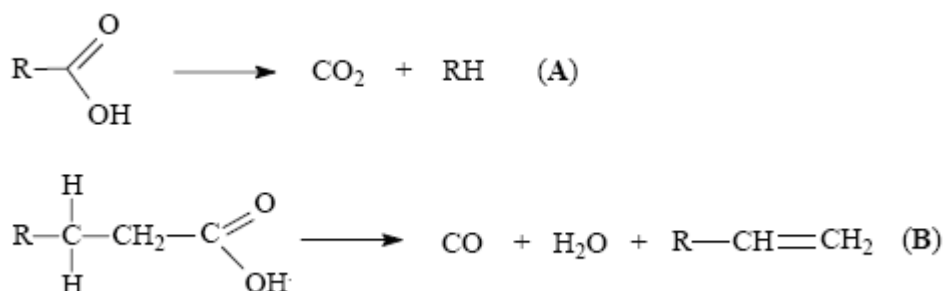
**Figura 6 – Reação global para o craqueamento primário de triglicerídeos.**



Fonte: JARDINE (2011).

- Na segunda etapa, chamada de craqueamento secundário, os ácidos carboxílicos formados na etapa inicial são desoxigenados. Este processo pode acontecer através de duas rotas: a descarboxilação e a descarbonilação. Os dois processos ocorrem simultaneamente durante o processo de pirólise. Na descarboxilação são formados dióxido de carbono e alcanos lineares, enquanto que na descarbonilação formam-se monóxido de carbono, água e alcenos terminais. O uso de catalisadores pode favorecer uma determinada rota do craqueamento secundário. A figura 7 ilustra as reações que indicam as rotas para a degradação dos ácidos formados no craqueamento primário.

**Figura 7 - Reações do craqueamento secundário de triglicerídeos: descarboxilação (A) e descarbonilação (B).**



Fonte: JARDINE (2011).

#### 2.4.3.2 Craqueamento termocatalítico

Para otimizar as condições de craqueamento, diversos catalisadores estão sendo desenvolvidos e utilizados. Sabe-se que catalisadores podem favorecer uma determinada rota reacional, alterando a composição final dos produtos. Assim, a demanda de energia para o processo de pirólise pode ser diminuída e, conseqüentemente, os custos da produção se tornam mais acessíveis.

Visando eliminar os produtos oxigenados, alguns catalisadores estão sendo testados para alterar a seletividade dos produtos da pirólise. Desta forma, apresentam bom desempenho os seguintes catalisadores: óxido de alumínio, óxidos de silício, óxidos de molibdênio, níquel suportado em alumina, zeólitas ácidas, ácido fosfórico suportado em sílica, alumina dopada com óxidos metálicos e vários outros constituídos à base de sílica. Alguns catalisadores pouco seletivos, como a alumina, que possui estrutura porosa e acidez superficial razoável, diminuem consideravelmente a acidez final dos produtos, atuando somente no craqueamento secundário, (JARDINE, 2011).

## 2.5 Catalisadores heterogêneos

Com o objetivo de minimizar os problemas associados ao processo homogêneo, pesquisas envolvendo o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel têm recebido atenção crescente segundo Rezende (2006). Dentre as vantagens do emprego de catalisadores heterogêneos, pode-se destacar:

- A facilidade de separação e purificação do biocombustível do meio reacional;

- A recuperação do catalisador por filtração ou centrifugação;
- A recuperação do excesso de álcool por destilação e a separação da glicerina do biocombustível por decantação;
- A reutilização do catalisador heterogêneo e a não produção de sabão quando este é usado.

### 2.5.1 Argilas como Catalisadores

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina, que geralmente adquire certa plasticidade quando umedecido com água. As argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas extremamente pequenas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são hidroxil-silicatos hidratados de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. Além dos argilominerais, as argilas contêm outros materiais e minerais, tais como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, podendo conter também minerais não cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989).

Os minerais argilosos por apresentarem propriedades lamelares permitem modificações químicas, que ocorrem por reações de intercalação de moléculas orgânicas ou troca de cátions originalmente presentes nas lacunas interlamelares. Esse é um método eficaz para que se processe a imobilização de catalisadores complexos na estrutura de minerais, tornando possível a realização de reações no estado sólido, com grande semelhança àquelas que ocorrem em solução. Por esta razão minimizam-se muitas barreiras técnicas e tecnológicas associadas ao uso desses complexos como catalisadores homogêneos (OLIVEIRA, 2004).

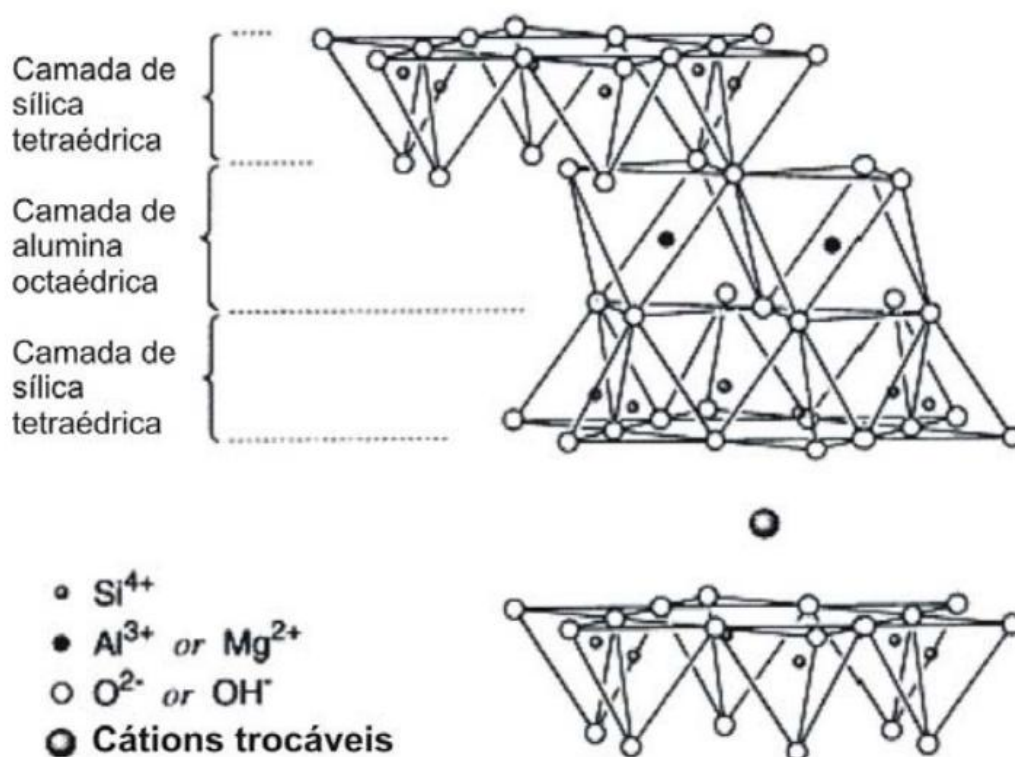
### 2.5.2 Estrutura das argilas

Linus Pauling, em 1930, propôs um modelo teórico para a estrutura cristalina dos minerais argilosos. Esse modelo postula que tetraedros de Si, unidades estruturais extremamente estáveis, encontram-se polimerizados formando folhas bidimensionais. A natureza lamelar das argilas inspirou seu nome genérico: filossilicatos. Em grego, phyllos significa 'folha', ou lamela.

As lamelas são formadas pelo compartilhamento de três dos quatro oxigênios do tetraedro de Si, numa estrutura análoga à da grafita. De forma semelhante, octaedros contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro e seis átomos de oxigênio nos vértices também formam estruturas bidimensionais através do

compartilhamento de átomos de oxigênio, como observado na Figura 8 (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

**FIGURA 8 - Representação das folhas tetraédricas e octaédricas de uma esmectita.**



Fonte: LUNA e SCHUCHARDT (1999).

### 2.5.3 Classificação dos argilominerais

A combinação dessas duas monocamadas básicas dá origem a duas classes gerais: a) silicatos cristalinos com estrutura em camadas ou lamelar, também chamados de filossilicatos e b) silicatos cristalinos com estrutura fibrosa. Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em duas famílias: a) de camadas 1:1 e b) de camadas 2:1. A nomenclatura 1:1 e 2:1 se refere ao número de folhas de tetraedros Si e de octaedros de hidróxidos, respectivamente, que entram na constituição da cela unitária da estrutura cristalina do argilomineral. Assim, o empilhamento de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica forma uma camada 1:1, o empilhamento de duas folhas tetraédricas e entre elas uma folha octaédrica forma uma camada 2:1.

Segundo Rezende (2006) a maioria dos argilominerais tem estrutura lamelar, existindo subdivisões feitas em função de propriedades estruturais tais como: a) à



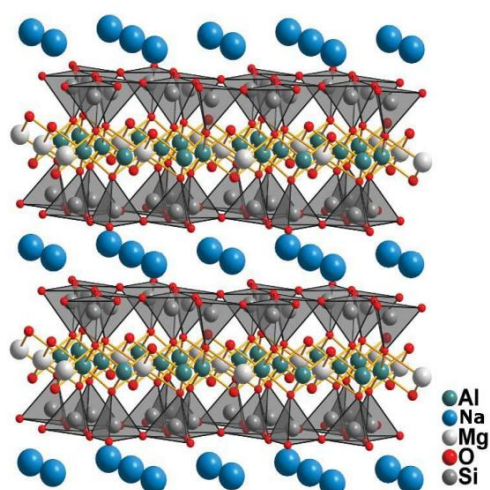
distância interplanar basal; b) o grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária; c) a possibilidade de expansão das camadas basais pela introdução de moléculas polares e d) o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

Assim, têm-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais: a) grupo da caulinita; b) grupo da esmectita; c) grupo da vermiculita; d) grupo das micas hidratadas; e) grupo das cloritas; f) grupo dos argilominerais de camadas mistas ou interestratificadas; entre outros (SANTOS, 1989).

#### 2.5.4 Vermiculita

A vermiculita é um filossilicato que pode resultar da alteração de uma mica pela troca iônica nas esmectitas trioctaédrica a cuja estrutura assemelha-se. A sua fórmula estrutural pode ser aproximadamente  $Mg,C \text{ Mg,Fe,A} [Al,S]O_{1.8} O$ , sendo o M ou C os cátions interlamelares trocáveis. Estruturalmente a vermiculita é composta por uma camada octaédrica de alumínio entre duas camadas de silicato podendo ter substituição por ferro na folha octaédrica. Estas substituições provocam o desequilíbrio de cargas provocando camadas com alta densidade de carga e grande capacidade de troca iônica. Deste modo a elevada carga estrutural resulta em uma alta energia de adsorção de cátions hidratados entre as lamelas, mantendo juntas as suas unidades (WYPYCH et al., 2004). Conforme ilustra a Figura 9.

**FIGURA 9 - Estrutura da Vermiculita homoiônica.**



Fonte: adaptado AVELINO, 2009.

A vermiculita possui como característica marcante sua capacidade de expansão, quando submetida a temperaturas elevadas, toda água de hidratação

intralamelar sofre uma rápida expansão no plano perpendicular ao eixo basal, desta forma a vermiculita aumenta seu volume em mais de 30 vezes do volume inicial. Deste modo, a vermiculita passa da forma lamelar para uma estrutura em flocos que aparentam vermes, daí o nome vermiculita, recebendo a denominação de vermiculita expandida (SANTOS, 2007).

A vermiculita, por apresentar as propriedades descritas acima, é utilizada em reações de modificação através de diversos tratamentos químicos e físicos (SANTOS, 2012).

### *2.5.5 Propriedades e modificações em argilas*

As argilas são encontradas abundantemente na natureza. Dentre as principais propriedades dos argilominerais que compõem as argilas, pode-se destacar a capacidade de troca iônica e de aumento do espaçamento interlamelar. Estas propriedades influenciam severamente as características físico-químicas e tecnológicas dos argilominerais, e associadas a sua grande área superficial, tem sido explorada para a aplicação de argilas como catalisadores (REZENDE, 2006).

#### *2.5.5.1 Processo de intercalação em argilas*

As argilas intercaladas formam uma nova classe de materiais, em que pode ser obtida uma distribuição homogênea de poros e um aumento do espaçamento basal de 12 Å para 18 a 30 Å. O processo compreende a intercalação de complexos inorgânicos capazes de manter a separação das camadas e impedir o colapso da estrutura devido ao aumento de temperatura. Além de estabilidade térmica, esta alteração proporciona um aumento da atividade catalítica e permite a adsorção e conversão de moléculas de tamanhos variados.

Segundo Guarino (1999), neste processo, vêm sendo utilizadas soluções intercalastes de complexos de alumínio, gálio, ferro, titânio, zircônio, entre outros. As soluções contendo complexos de alumínio, entretanto, são as mais estudadas. De acordo com a literatura, as são:

- a) concentração do íon metálico;
- b) basicidade ou grau de hidrólise (dado por  $r = \text{OH}/\text{Al}$ );
- c) temperatura;
- d) tempo de envelhecimento;
- e) método de preparação.

Com relação à preparação de argilas intercaladas, as principais variáveis que influenciam neste processo são (LEITE, 1993):

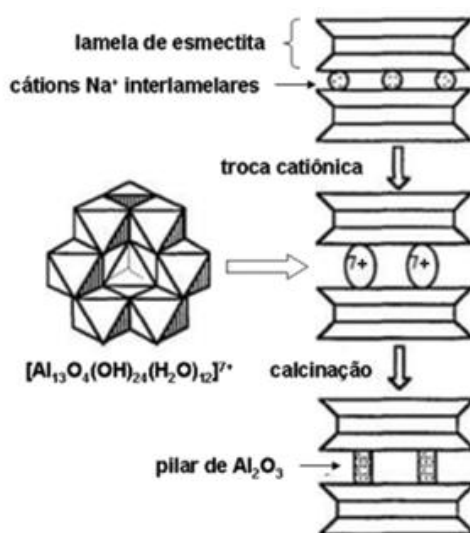
- a) basicidade da solução intercalante;
- b) concentrações de alumínio e argila;
- c) temperatura e o tempo de intercalação;
- d) composição química da rede cristalina da esmectita;
- e) tamanho médio de partícula em suspensão;
- f) método de secagem do catalisador resultante.

#### 2.5.5.2 Processo de pilarização

O processo conhecido como pilarização de argilas é um método bastante usado em catálise heterogênea.

Argilas pilarizadas são materiais que possuem porosidade permanente, obtida através da introdução de compostos químicos que funcionam como pilares de dimensão molecular entre as lamelas da argila, mantendo-as afastadas e dando origem aos microporos. Os compostos químicos que funcionam como suportes, ou pilares moleculares, entre as lamelas da argila são denominados agentes pilarizantes. A simples introdução do agente pilarizante por troca iônica, como apresentado na Figura 10, dá origem às argilas intercaladas. O processo de calcinação que se segue elimina a água presente entre as lamelas produzindo a microporosidade característica das argilas pilarizadas segundo (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

**FIGURA 10 – Diagrama esquemático da pilarização de uma esmectita com alumina.**



O objetivo do processo de pilarização é conferir microporosidade ao sistema, alterando as suas propriedades físico-químicas, criando materiais contendo poros de dimensões complementares aos da zeólitas entre 7 e 20 Å (GUERRA et al. 2006).

As argilas pilarizadas são amplamente utilizadas como suporte de catalisadores e como adsorventes em grande número reações como na alquilação de tolueno com metanol e no craqueamento do petróleo. Uma significativa variedade de polihidrocátions (Al, Fe, Zr, Cr, Ti e Ga) tem sido utilizada na preparação de argilas pilarizadas, entre os mais utilizados está o íon de Keggin ( $[Al_{13}O_4(OH).24(H_2O)_{12}]^{+7}$ ), conhecido como  $Al_{13}$ . Os cátions oligoméricos de alumínio são mais usados pela analogia entre as argilas pilarizadas com alumínio e outros materiais, como as zeólitas, nas quais as propriedades ácidas estão associadas à presença de alumínio (GUERRA et al., 2006).

## 2.6 Caracterizações dos argilominerais

São inúmeras as técnicas existentes para identificação de um argilomineral presente em uma argila bem como para caracterização de catalisadores resultantes da modificação do argilomineral. Dentre as mais utilizadas, especialmente visando seu uso tecnológico, pode-se destacar: a) análise química por via úmida e por fluorescência de raios X; b) determinação da capacidade de troca catiônica; c) estabilidade térmica por análise térmica gravimétrica diferencial; d) determinação do espaçamento interlamelar e composição mineralógica por difração de raios X; e) análise textural por adsorção de ; f) ressonância magnética nuclear no estado sólido de e ; e g) avaliação de sítios ácidos por espectroscopia na região do infravermelho.

Em função da grande quantidade de análises existente e da não realização de todas, será descrito a seguir somente as informações mais relevantes relativas à técnica utilizada para a caracterização da argila natural e dos catalisadores desenvolvidos neste trabalho.

### 2.6.1 Determinação do espaço interlamelar por difração de raios X

A difratometria de raios-X fornece as informações mais básicas e importantes na caracterização de sólidos cristalinos. A questão principal que a difratometria de raios-X esclarece se a microporosidade foi ou não criada com o processo de pilarização. Além disso, pode-se obter o valor de  $d$  para a difração 001, que indica a distância entre planos basais sucessivos. Numa esmectita, por exemplo, a espessura de uma camada é igual a 9,6 Å. Tipicamente, dois tipos de picos são encontrados no difratograma de uma argila: (a) reflexões basais (001), que são influenciadas pelo estado de hidratação e pela natureza do íon metálico encontrado

no espaço interlamelar da argila; e (b) reflexões hkl, que dependem da natureza da argila.

Nas argilas não-pilarizadas, há grande variação no espaço interlamelar, de acordo com o número de monocamadas de água presentes, como mostra a Tabela 2. Dessa forma, pode-se medir a variação do espaço interlamelar causado pelo processo de pilarização. Por outro lado a calcinação da argila pilarizada reduz o espaço basal entre 1 e 2 Å, devido à remoção de hidroxilas (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

**Tabela 2 - Espaços basais de argilas e de argilas pilarizadas.**

<b>argila</b>	<b>espaço basal/Å</b>
desidratada	9,6
com uma monocamada de água	12,5
duas monocamadas de água	15-15,5
três monocamadas de água	18
pilarizada e calcinada(AI-PILC)	18-19

Fonte: LUNA; SCHUCHARDT, 1999.

No que diz respeito ao preparo de catalisadores a partir de esmectitas, esta análise também é fundamental. O sucesso dos processos de intercalação e pilarização, por exemplo, é verificado pela determinação do espaçamento interlamela.

### **3 METODOLOGIA**

Este capítulo apresenta a descrição dos procedimentos utilizados para a transformação da Vermiculita natural em um catalisador para ser utilizada em reações catalíticas de obtenção de biodiesel. A pesquisa foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Ciências Ambientais (LAPECA) no CAMPUS I, da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

#### **3.1 Preparação da vermiculita para o processo de intercalação**

A argila empregada foi uma vermiculita natural da região Santa Luzia - Paraíba. A argila foi lavada com água destilada, centrifugada e seca em estufa a 70 °C. Em seguida, foi triturada e peneirada em peneira ABNT 200 MESH.

#### **3.2 Obtenção da vermiculita homo-sódica**

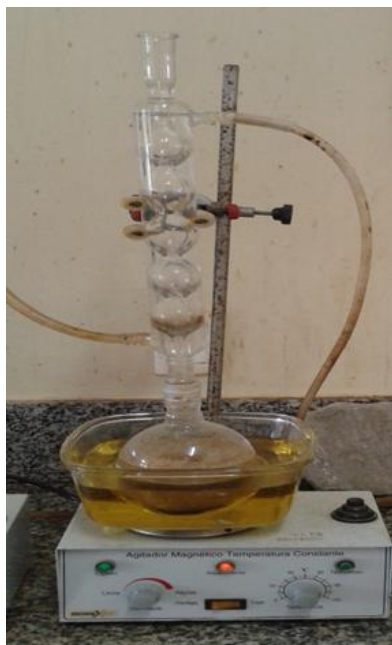
O tratamento dado a vermiculita para a obtenção de sua forma homoiônica deu-se em batelada. Um balão volumétrico foi utilizado como reator de bancada e a ele foi adicionado 400 mL de uma solução de NaCl 0,1 MolL<sup>-1</sup> e 4g da vermiculita natural após tratamento prévio. O sistema foi mergulhado em um banho de óleo e aquecido a uma temperatura de 50 °C, sob agitação constante durante 24 horas. Decorrido este tempo, o sistema passou por um processo de decantação até que toda a solução sobrenadante pudesse ser retirada sem que houvesse grandes perdas do catalisador e novamente adicionado mais 400 mL da solução de NaCl 0,1M. Todos esses passos foram repetidos até que se atingisse o tempo de 72 horas. Concluída esta etapa a argila foi lavada e centrifugada até a remoção total de cloretos, justificada pela ausência total da formação de precipitados na solução após a adição de nitrato de prata (AgN<sub>3</sub>) no sobrenadante resultante do processo de lavagem. O material foi, em seguida, seco em estufa por uma noite a 70 °C e deixado em dessecador. A Figura 11 mostra o esquema montado para este procedimento.

#### **3.3 Preparo da solução intercalante (íon de Keggin)**

Em um béquer foi adicionado 250 mL da solução de cloreto de alumínio, sob agitação mecânica. Com o auxílio de uma bureta, 500 mL da solução de hidróxido de sódio foi adicionada gota a gota sobre a solução de cloreto de alumínio a uma razão média de uma gota a cada 15 segundos até alcançar a razão molar (OHVAI) =

2.0. Após a adição, o pH do meio foi medido. Todo o processo levou aproximadamente 11 horas para ser concluído e após seu término a solução foi deixada em repouso por 4 dias.

**FIGURA 11 – Imagem do sistema utilizado na etapa de obtenção da argila homo-sódica.**



### **3.4 Obtenção da vermiculita intercalada**

Foi preparada uma suspensão de 3 g da argila homo-sódica com 300 mL de água que permaneceu, sob agitação vigorosa, por um período de 12 horas. Decorrido este tempo foi adicionado à solução intercalante, permanecendo por 24 horas, sob agitação, a uma temperatura de 50 °C. Após esta etapa a suspensão foi submetida ao processo composto por lavagem e centrifugação até o teste negativo de cloretos na solução sobrenadante resultante. Em seguida o material foi seco em estufa a 70 °C durante 24 horas e deixada no dessecador.

### **3.5 Obtenção da vermiculita pilarizada.**

O argilomineral resultante da etapa de intercalação foi macerada e passada em peneira ABNT 80 MESH. Foi pesado 1g da argila intercalada e 1g da argila precursora e levadas ao aquecimento em múfla até uma temperatura de 400 °C por

4 horas com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Concluído o tempo as argilas foram deixadas esfriar e transferidas para o dessecador onde ficaram até a etapa de caracterização.

### **3.6 Caracterização do material antes e após o processo de pilarização**

A argila foi caracterizada por Difractometria de raios X, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.



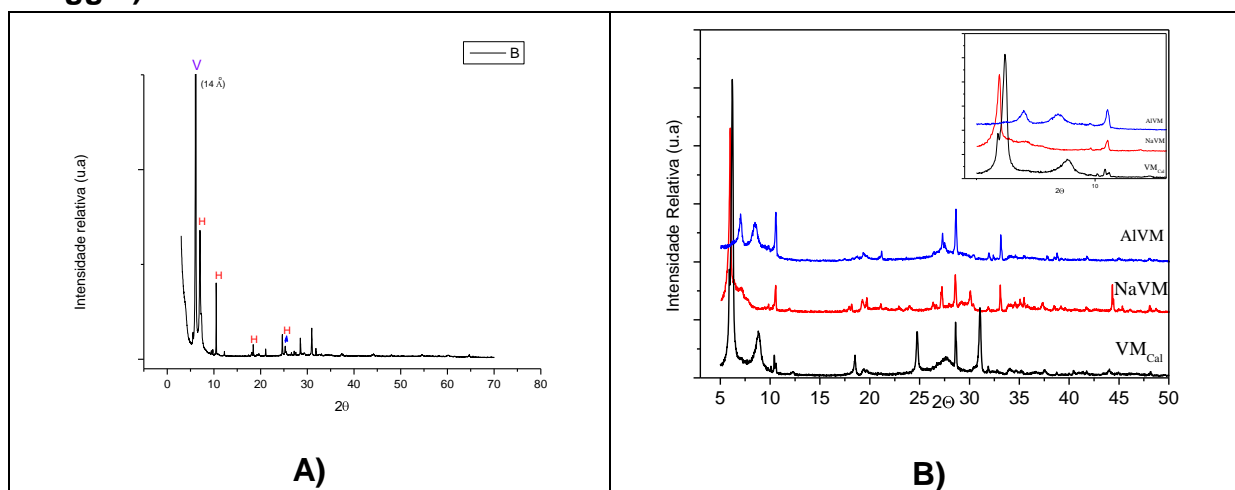
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difratometria de raios X

A difratometria de raios X fornece as informações mais básicas e importantes na caracterização de sólidos cristalinos. A questão principal que a difratometria de raios X esclarece é se a micro porosidade foi ou não criada com o processo de pilarização. Além disso, pode-se obter o valor de  $d$  para a difração 001, que indica a distância entre planos basais sucessivos (LUNA e SCHUCHARDT, 1999).

Após o processo de intercalação e calcinação, o material contém óxidos que funcionam como pilares, mantendo as camadas separadas e expondo as superfícies internas das argilas. As dimensões das cavidades podem ser significativamente maiores que as produzidas nas zeólitas e a acidez é suficiente para catalisar reações de craqueamento. A Figura 12 (A e B) apresenta os difratogramas da vermiculita: natural, calcinada, após a troca iônica com sódio e pilarizada com o polióxido de alumínio após processo de calcinação. O que se observa é a ausência do pico localizado em  $2\theta = 7,12^\circ$ , nas amostras após troca com sódio e calcinada. Este pico se refere referente ao mineral interestratificado hidrobiotita e, provavelmente este foi removido durante o processo de troca e calcinação. Uma outra observação se refere ao deslocamento do pico principal da vermiculita ( $2\theta = 6,22^\circ$ ). Quanto maior o tamanho do poro mais os picos se deslocam no sentido de ângulos ( $2\theta$ ) mais baixos. Neste caso, o que se observou foi uma diminuição na intensidade dos picos além de um deslocamento para ângulos mais altos, conforme mostra o detalhe na figura 12B.

**Figura 12 – Difratomogramas da vermiculita: A) natural e em B) natural calcinada, após a troca iônica com sódio e pilarizada com o polióxido de alumínio (íon de Keggin).**

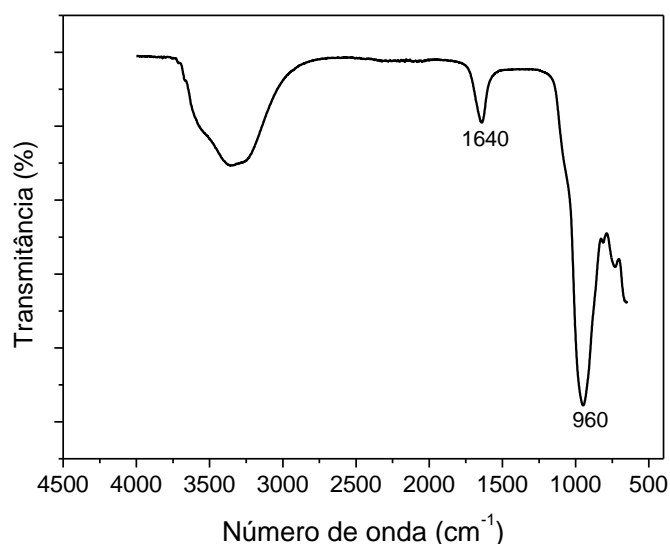


## 4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho

Técnicas de infravermelho têm sido utilizadas de duas maneiras na caracterização de argilas pilarizadas. É possível obter informações sobre a estrutura das lamelas, como também caracterizar os sítios ácidos normalmente gerados com o processo de pilarização (CLARK,1992).

O espectro na região do infravermelho da vermiculita natural é mostrado na figura abaixo. Segundo OLIVEIRA (2008), as absorções apresentadas entre 3239 - 3579  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração de estiramento da ligação O-H, pois para as esmectitas trioctaédricas este estiramento ocorre por volta de 3680  $\text{cm}^{-1}$ . Esse valor varia de acordo com a quantidade de água e o tipo de cátion presente na camada interlamelar. Isso ocorre porque cátions e moléculas de água podem penetrar nessa cavidade e interagir com as hidroxilas da camada tetraédrica. Uma outra banda é observada em 1640  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular da água, confirmando a presença de moléculas de água na região interlamelar e águas adsorvidas por ligações de hidrogênio. É visualizada também uma banda em 960  $\text{cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída ao estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al.

**Figura 13 - Espectro de infravermelho da vermiculita natural**

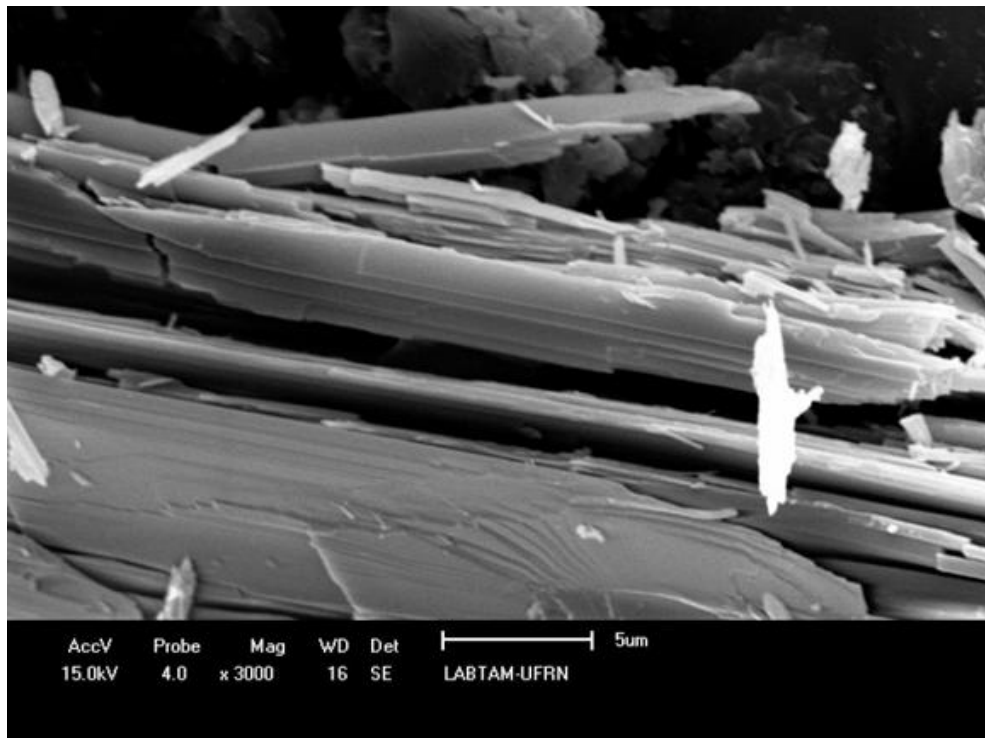


## 4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 14 ilustra a micrografia da vermiculita natural, onde se observa que o hábito cristalino desse material se apresenta na forma de lâminas ou folhas empilhadas. Este tipo de morfologia é característico desse argilomineral o qual após

um processo de expansão térmica, estas folhas se abrem semelhante a uma sanfona.

**Figura 14 – Micrografia da vermiculita natural**



## 5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados forneceram alguns indícios, através dos quais pode-se inferir que o processo de pilarização não permitiu o aumento do espaçamento basal, almejado neste trabalho de pesquisa. A existência de inúmeras variáveis que podem afetar tanto a formação quanto as propriedades dos agentes intercalantes, bem como, o processo de intercalação das argilas, podem ter sido responsáveis diretas pelo insucesso do estudo. Visto que, todos os passos da metodologia foram respeitados. Neste caso, em trabalhos posteriores, serão investigados os parâmetros que podem interferir no processo de pilarização da vermiculita. Sabe-se que especificamente para a vermiculita, a energia dos contra íons, dificulta o processo de pilarização.

## REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: [http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20%202005.xml?f=templates\\$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/2005/lei%2011.097%20%202005.xml?f=templates$fn=default.htm&sync=1&vid=anp:10.1048/enu). Acessado em: 10/11/2014.

AVELINO, M. C. **“Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa”**. 2009. 80 f. Dissertação (Mestre em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

BASTOS, C. S. **UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COMO BASE DEMEIO DE CULTURA PARA LEVEDURAS DE INTERESSE COMERCIAL**. 2011. 92 f. Dissertação (Mestre em Biotecnologia) – Programa de Pós-graduação em Biotecnologia do Núcleo de Pesquisas em Ciências Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011.

BRASIL. **Lei nº 11.097, de 13 de Janeiro de 2005**. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira; altera as Leis nos 9.478, de 6 de agosto de 1997, 9.847, de 26 de outubro de 1999 e 10.636, de 30 de dezembro de 2002; e dá outras providências. Brasília, 2005. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)> Acessado em: 25 de setembro de 2014.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L. **Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 776-792. 2009. Disponível em: < <http://www.scielo.br/pdf/qn/v32n3/a21v32n3.pdf>>. Acessado em: 26 Nov. 2014.

IEA – International Energy Agency - **World Energy Outlook 2013**. Brasília. 2013. Disponível em: < [http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2013/Apresentaxo\\_-\\_World\\_Energy\\_Outlook\\_2013.pdf](http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2013/Apresentaxo_-_World_Energy_Outlook_2013.pdf) > Acessado em: 17 de setembro de 2014.

GALLINA, A. L. **UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL: Cyperus esculentus**. 2011. 105 f. Dissertação (Mestre em Bioenergia)

- Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2011.

GUERRA, D. L. et al. **Influência da razão Al/argila no processo de pilarização de esmectita.** Ceramics, n 52, 2006. Disponível em: <[http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/3250/1/Artigo\\_InfluenciaRazaoAlargila.pdf](http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/3250/1/Artigo_InfluenciaRazaoAlargila.pdf)>. Acessado em: 22 nov. 2014.

LUNA, F. J; SCHUCHARDT, U. **ARGILAS PILARIZADAS – UMA INTRODUÇÃO.** Química Nova, v. 22, p. 104-1089. 1999. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v22n1/1144.pdf>>. Acessado em: 16 abril 2014.

NETO-TÉXEIRA, E.; NETO-TÉXEIRA, A. A. **Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado.** Química Nova. V. 32. N 03, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000300023](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300023)>. Acessado em: 08 nov. 2014.

NOGUEIRA, T. **Eletroforese capilar com detecção condutométrica sem contato aplicada à avaliação da qualidade de biocombustíveis (biodiesel e etanol) e ao estudo sobre os processos de oxidação do biodiesel.** 2011. 136 f. Tese (Doutor em Ciências (Química)) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

OIIVEIRA, A. L. N. F. **“PILARIZAÇÃO DAS ARGILAS MONTMORILONITA E ESTEVENSITA COM OLIGÔMERO DE ALUMÍNIO. CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES CATALÍTICAS EM REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO DE n-OCTANO”.** 2004. 122 f. Tese (Doutor em Química Inorgânica) - Departamento de Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.

REZENDE, M. J. C. **Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel.** 2006, 139 f. Tese (Doutora em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica do Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SANTOS, S. S. G. **Vermiculitas quimicamente modificadas com grupos orgânicos contendo cloro e nitrogênio como adsorventes para cátions de cobre (II) em solução aquosa**. 2012. 87 f. Dissertação (Mestre em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

SCHEIBLER, J. R. **Craqueamento Termocatalítico de óleo Vegetal: Estudo Comparativo entre Catalisadores Micro e Mesoporosos e o Argilomineral Vermiculita**. Campina Grande. 2013.

SILVA, T. A. R. **“BIODIESEL DE ÓLEO RESIDUAL: PRODUÇÃO ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO POR METANÓLISE E ETANÓLISE BÁSICA, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS”**. 2011. 133 f. Tese (Doutora em Química) - Programa Multi-institucional de Doutorado em Química, UFG/UFMS/UFU, Uberlândia, 2011.

WANDERLEY, A. F. **Vermiculitas Reestruturadas por Tratamento Ácido como Suportes para Silanos, Aminas Alifáticas e Aromáticas para Fins Adsorptivos**. 2009. 140 f. Tese (Doutor em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.