



UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA – UEPB

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

EDIANO DUARTE DE LIMA

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO A
VERMICULITA ÁCIDA**

CAMPINA GRANDE – PB

2015

EDIANO DUARTE DE LIMA

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO A
VERMICULITA ÁCIDA**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maristela Alves da Silva

Trabalho de conclusão de curso – TCC
apresentado como monografia à Universidade
Estadual da Paraíba – UEPB, em cumprimento as
exigências para obtenção do título de Bacharel
em Química Industrial.

CAMPINA GRANDE - PB

2015

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.

L732c Lima, Ediano Duarte de.

Craqueamento termocatalítico do óleo de soja utilizando a vermiculita ácida [manuscrito] / Ediano Duarte de Lima. - 2015.
42 p. : il. color.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Profa. Dra. Maristela Alves da Silva, Departamento de Química".

1. Biocombustível. 2. Biodiesel. 3. Termocraqueamento. 4. Vermiculita. I. Título.

21. ed. CDD 662.88

EDIANO DUARTE DE LIMA

**CRAQUEAMENTO TERMOCATALÍTICO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO A
VERMICULITA ÁCIDA**

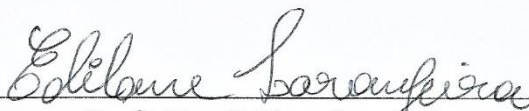
Trabalho de conclusão de curso – TCC
apresentado como monografia à Universidade
Estadual da Paraíba – UEPB, em cumprimento
as exigências para obtenção do título de
Bacharel em Química Industrial.

APROVADO EM 02/12/2015

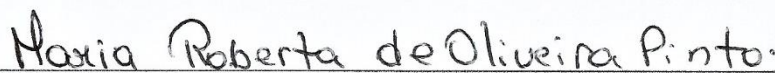
BANCA EXAMINADORA:



Prof^ª. Dra. Maristela Alves da Silva
Orientadora - DQ/CCT/UEPB



Prof^ª. Dra. Edilane Laranjeira
Examinadora - DQ/CCT/UEPB



Prof^ª. Dra. Maria Roberta de Oliveira Pinto
Examinadora - DQ/CCT/UEPB

DEDICATÓRIA

A Deus, primeiramente, por permitir a minha existência e por me dá forças a cada dia. As pessoas mais importantes da minha vida, meus pais, José Duarte Batista e Cleide Maria de Lima Duarte, meu irmão Edgley Duarte de Lima e minha esposa Ayane Ribeiro de Oliveira Duarte a quem eu amo tanto. Obrigado por todo o amor, carinho, incentivo, amizade durante toda essa jornada. Dedico este trabalho com todo o meu amor.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, que me ajudou a completar mais uma etapa em minha vida, por me mostrar as melhores escolhas possíveis e por todo o bem que me faz.

Aos meus pais, José Duarte e Cleide Duarte, por me apoiarem incondicionalmente em todos os momentos, por serem exemplos como pessoas e como pais, pelo amor que eles tem por mim, pelos conselhos, pelo carinho e dedicação, por serem sempre a minha fortaleza, pela sorte que tive em tê-los como pais.

À minha esposa, Ayane, por ser o amor de minha vida e exemplo de esposa dedicada e companheira, agradeço pelo apoio e dedicação em todos os momentos, por me fazer descobrir coisas boas em mim, que só descobri ao seu lado. Por ter dividido comigo alegrias e tristezas, que nos fizeram amadurecer cada vez mais. Amo você!

À meu irmão, Edgley Duarte, pelo irmão exemplar, dedicado e pelo empenho que tem em me ajudar nos momentos difíceis, pela sinceridade que me permitiu crescer. E por ser um estudante/profissional no qual quero me espelhar sempre.

Às minhas tias, Carmem, Filomena, Roberta, Silvanea, que me apoiaram em diversos momentos, por serem bem mais do que tias, serem um misto de irmãs e mães ao mesmo tempo.

Aos meus avós, Eronides Oliveira, Francisca das Chagas, Doutor Duarte e Iracema Batista, por serem pessoas de bem, exemplos a serem seguidos, e por serem pais duas vezes.

Aos meus queridos sogros, Aldo Ribeiro e Maria do Socorro, por serem excelentes pessoas, me apoiando em todos os momentos. Por terem me agraciado com minha linda e querida esposa, e por serem verdadeiros pais para mim.

À minha cunhada e esposo, Adalgisa e Janio, pelo apoio e a amizade que tanto nos fortifica. À minha sobrinha, Ana Julia, uma anjinha enviada por Deus.

Aos meus tios e padrinhos, Antônio e Maria, por serem exemplos de pais dedicados pelo apoio nos momentos difíceis da minha vida.

Aos meus priminhos, Carlos Henrique, Clara, Maria Antônia e Éster Valentina, por serem verdadeiros anjinhos enviados por Deus, por me darem motivos para acreditar que

todos nós fomos anjos quando pequenos, pelas belas risadas que vocês me proporcionaram. Amo vocês!

Aos meus grandes amigos, Fhelipe e Thamires, que sempre estiveram comigo nos bons e maus momentos, por serem exemplos de amigos, por me fazerem dá belas risadas mesmo quando estava triste, por serem pessoas que acrescentam muito em minha vida.

Aos meus amigos, Aldo, Diego, Gabriel, Miguel, Rodbergue, Robério e Zerailton, pela força e apoio.

Aos meus grandes amigos, Francisco e Maria das Graças, por contribuírem na minha vida em momentos essenciais, sendo verdadeiros pais para mim, e exemplos a serem seguidos como pessoas.

À minha orientadora, Maristela, exemplo de profissional, agradeço por ter me ajudado em todos os momentos; por ser, além de uma orientadora uma verdadeira amiga; me compreendendo, confiando em mim e aconselhando em várias decisões tomadas; e que por dois anos de convivência me permitiu ser uma pessoa melhor.

Às professoras, Edilane e Roberta, por serem exemplos de profissionais e me darem o imenso prazer de compor a bancada avaliadora do meu trabalho de conclusão de curso.

Aos meus colegas, Aline, Ana Zélia, Bruno, Cecília, Daniele, Denise, George, Gilvan, Jaylane, Priscila e Railson, pela amizade, pela força, por fazerem parte de momentos importantes da minha vida.

Sou grato a todos os professores da instituição (UEPB), pelos ensinamentos, pela confiança que contribuirão para meu amadurecimento pessoal e científico.

À Universidade Estadual da Paraíba, por oferecer o curso de Química Industrial. Ao Centro de Ciências e Tecnologia, no qual está inserido o Departamento de Química, que em especial, é composto por excelentes profissionais da área, que em sua maioria me proporcionaram o acúmulo de grandes conhecimentos ao longo do curso.

RESUMO

Devido à crise planetária ambiental provocada principalmente pela emissão de gases de efeito estufa oriundos da queima de combustíveis fósseis e pelo fato dos mesmos estarem com suas reservas em declínio, o mundo busca cada vez mais tipos de energias alternativas para substituir os combustíveis fósseis do planeta, os mesmos derivados do petróleo e através disto reduzir custos e principalmente, reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera, sendo esta a principal vantagem na utilização dos biocombustíveis. Várias pesquisas vêm sendo realizadas para a obtenção de novas fontes de combustíveis a exemplo do biodiesel, que pode ser obtido por vários métodos. As principais reações para obtenção do biodiesel são: craqueamento, transesterificação e esterificação. Dentre as reações estudadas se destaca a de craqueamento termocatalítico, na qual é necessária a utilização de catalisadores. Dentre os vários sólidos utilizados estudados as argilas surgem como uma boa alternativa, mais especificamente a vermiculita. Neste trabalho, a vermiculita foi tratada com ácido mineral, HCl (ácido clorídrico), e caracterizada pelas técnicas de Difractometria de Raios X, Espectroscopia na Região do Infravermelho, Análise Termogravimétrica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Após caracterização a mesma foi submetida ao ensaio catalítico na reação de craqueamento termocatalítico com o óleo de soja. Os resultados mostraram que a argila apresenta um grande potencial como catalisador.

Palavras-chaves: Biodiesel, Termocraqueamento, Vermiculita.

ABSTRACT

Due to environmental planetary crisis caused mainly by emissions of greenhouse gases from the burning of fossil fuels and the fact that they are with their declining reserves, the world looks more and more types of alternative energy sources to replace fossil fuels on the planet, the same petroleum products and through this reduce costs and especially reduce the emission of greenhouse gases in the atmosphere, which is the main advantage in using biofuels. Several studies have been conducted to obtain new fuel sources such as the biodiesel, which can be prepared by various methods. The main reactions for obtaining biodiesel are: cracking, transesterification and esterification. Among the reactions studied stands catalytic term the cracking, in which the use of catalysts is required. Among the various solid used studied clays, emerge as a good alternative, specifically the vermiculite. In this work, the vermiculite treated with mineral acid, HCl (hydrochloric acid), and characterized by diffraction of X-ray techniques, infrared and thermal analysis. After characterization, the same test was subjected to catalytic cracking in catalytic term reaction with soybean oil. The results showed that the clay has a great potential as a catalyst.

Keywords: Biodiesel, thermocracking, vermiculite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação global de transesterificação utilizando etanol	21
Figura 2: Reação de Transesterificação	21
Figura 3: Reação de Esterificação	22
Figura 4: Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted.....	22
Figura 5: Mecanismo da transferência do hidrogênio gama (A) equilíbrio ceto-enólico.....	24
Figura 6: Desoxigenação de ácidos carboxílicos. (A) Descarboxilação e (B) Descarboxilação.	24
Figura 7: Reações de craqueamento primário e secundário de triglicerídeos	25
Figura 8: Estrutura da Vermiculita.	28
Figura 9: Sistema de destilação usado no craqueamento	33
Figura 10: Primeira fração líquida orgânica	33
Figura 11: Segunda fração líquida orgânica	34
Figura 12: Difractogramas de raios-X da vermiculita natural (VNat), após a remoção da matéria orgânica (VT) e após o tratamento ácido (HVM).....	35
Figura 13: Espectro do infravermelho da vermiculita no estado: a) natural (VNat); b) ácida (HVM)	36
Figura 14: Espectro infravermelho de vermiculita naturais (VNat), vermiculita, após remoção da matéria orgânica e de vermiculita Ácida (HVM)	37
Figura 15: Micrografia da vermiculita natural	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados do processo catalítico do óleo de soja	38
--	----

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
3.1 BIODIESEL	17
3.2 CATÁLISE.....	19
3.3 TRANSESTERIFICAÇÃO	20
3.4 ESTERIFICAÇÃO	21
3.5 CRAQUEAMENTO.....	23
3.5.1 Craqueamento Térmico	25
3.5.2 Craqueamento Catalítico	26
3.6 ARGILAS E ARGILOMINERAIS	26
3.7 VERMICULITA.....	27
3.8 TROCA IÔNICA.....	29
3.9 MODIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS	31
4. MATERIAIS E MÉTODO	32
4.1 TRATAMENTO FÍSICO NA ARGILA	32
4.2 PURIFICAÇÃO DA VERMICULITA NATURAL	32
4.3 OBTENÇÃO DA VERMICULITA ÁCIDA	32
4.4 CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO A VERMICULITA ÁCIDA	32
4.5 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E DOS PRODUTOS FORMADOS	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIO-X	35
5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	36
5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA VERMICULITA	36
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	37
5.5 TESTE CATALÍTICO	38

6 CONCLUSÃO.....	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

A demanda de energia no mundo vem crescendo de forma bastante acelerada, em função do aumento da população mundial e do consumo *per capita*, em especial nos países em desenvolvimento. No entanto, o uso das principais fontes de energia disponível hoje, em sua maioria de origem fóssil, não renováveis, está limitada por várias frentes, inclusive por disputas comerciais (DEFANTI et al., 2010).

Depois da descoberta dos combustíveis fósseis e suas aplicações, fora desencadeada, uma exploração exorbitante de suas matérias-primas até o ponto de causar uma crise planetária ambiental que direciona pesquisas ao encontro de novas fontes e meios de produção de energia. Os biocombustíveis são uma alternativa para a substituição dos combustíveis, possuem propriedades físico-químicas mais próximas às dos combustíveis fósseis, e dizem respeito a combustíveis líquidos ou gasosos que é produzido em sua maioria através de biomassa. (OLIVEIRA, et al., 2008).

Segundo a Resolução nº 7 de 19 de março de 2008, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o biodiesel (B100) é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

O biodiesel é considerado como sendo uma mistura de monoésteres alquílicos de ácidos graxos (ésteres graxos) que podem ser obtidos por esterificação de ácidos graxos ou por transesterificação de óleos e gorduras (triacilglicerídeos) (MENEGETTI, *et al.*, 2013). Além do craqueamento, que consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados (OLIVEIRA, *et al.*, 2008).

A principal tecnologia utilizada na produção industrial de biodiesel baseia-se transesterificação de óleos refinados, usando catalisadores homogêneos básicos. Problemas relacionados com esta tecnologia (especialmente na geração de purificação do produto e resíduos) estimulou a pesquisa para a obtenção de outros métodos, tais como reação direta de óleo vegetal craqueamento (térmico ou termocatalítico) (BORGES, *et al.*, 2011).

Os termos "termocraqueamento" e "pirólise" são usados como sinónimos no contexto do tratamento de biomassa (incluindo óleos vegetais), uma vez que a gama de temperatura entre estes processos é 300-500 °C. Apesar da simplicidade da utilização de apenas temperaturas elevadas para atingir o craqueamento, a maior desvantagem é a obtenção de produtos oxigenados no produto final, o que faz com que seja ligeiramente ácida e é muitas vezes impossível de alcançar um elevado grau de conversão da carga de alimentação inicial e elevada seletividade na formação de produtos de hidrocarbonetos (BORGES, *et al.*, 2011) e (LAVRENOV, 2011). Para alterar a seletividade de produtos de pirólise de triglicérides, além da variação da temperatura, foram adoptados outros métodos, como o uso de vapor de água ou catalisadores heterogêneos (IDEM, 1996).

No caso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, vários estudos têm sido conduzidos para descobrir o catalisador sólido com uma elevada atividade a baixas temperaturas (LI, *et al.*, 2009) e (AUFIQURRAHMI, 2011). A produção de biodiesel em condições heterogêneas resultados nos processos de separação mais simples, mais barato, uma carga reduzida de efluentes hídricos, bem como os custos de capital e energia (SUAREZ, *et al.*, 2007).

Outros sólidos que também estão sendo investigadas como catalisadores para a obtenção de biocombustíveis são argilas (GUERRA, 2007). É um sólido, que possui grande versatilidade, de baixo custo, alta seletividade e é facilmente manipulada (SANTOS, 2002).

A modificação da argila mineral provoca grande interesse, uma vez que é a partir destes que podemos obter materiais híbridos com grandes características químicas e físicas, tais como maior reatividade. Assim, as modificações podem ser de ordem físico-químicas no que pode ser ativada por ácido, um tratamento térmico, adsorção e intercalação de espécies orgânicas e inorgânicas, notando que estas espécies podem ser pequeno, no caso de adsorção de metais, ou espécies grandes tais como polímeros, além da pilarização (SILVA, 2008). Tais modificações podem ser feitas por diferentes mecanismos e vias sintéticas, que permite o ajuste das suas propriedades físico-químicas, que combina características que permitem a sua utilização em vários tipos de aplicações tecnológicas. Neste trabalho, a argila vermiculita foi quimicamente modificada para ser usada como catalisador ácido na reação de craqueamento do óleo de soja (LUNA, 1999).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Obter frações de hidrocarbonetos na faixa do diesel por craqueamento termocatalítico do óleo de soja, utilizando a argila vermiculita ácida como catalisador.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar tratamento físico na argila (trituração e peneiramento *mesh* 200).
- Purificar a argila para remoção de impurezas e matéria orgânica.
- Realizar o tratamento químico na argila (lixiviação ácida).
- Testar a argila tratada na reação de craqueamento do óleo de soja.
- Realizar as análises que irão caracterizar o catalisador (argila ácida) e os produtos da reação de craqueamento termocatalítico do óleo de soja.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 BIODIESEL

Os combustíveis não renováveis como diesel e gasolina tendem a diminuir cada vez mais. Isso ocorre porque o petróleo é um recurso de energia esgotável e a demanda existente no mercado por ele aumenta gradativamente devido ao crescimento econômico de países como Índia e China.

Ao longo dos anos, os óleos vegetais foram substituídos por diesel para uso em motores, mas isso levou a problemas como depósitos de carbono, anel de óleo degola e gelificação do óleo lubrificante. Por causa de tais problemas, muitos trabalhos têm sido centrados na conversão destes óleos para uma forma que é similar aos combustíveis correntes (LI, *et al.*, 2009).

Para resolver o problema do descompasso entre a demanda e o refino, pensou-se na fabricação de um combustível com origem renovável. Inicialmente se cogitou a possibilidade de se utilizarem as oleaginosas para essa função, mas, por elas apresentarem alta viscosidade cinemática, ocorreriam acúmulos dela na parte interna do equipamento. Com isso se iniciou o estudo sobre biocombustíveis, dentre os quais se podem citar biodiesel, bioetanol, diesel oriundo de craqueamento de oleaginosas, diesel de cana-de-açúcar e biogás (MARONESE & PRUCOLI, 2009).

A definição mais atualizada e mundialmente aceita pela “National Biodiesel Board” para o biodiesel é: derivado monoalquiléster de ácidos graxos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

Outra definição, Segundo a Resolução n° 7 de 19 de março de 2008, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), o biodiesel (B100) é definido como um combustível composto de alquil ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais conforme a especificação contida no Regulamento Técnico, parte integrante desta Resolução.

O biodiesel produzido no Brasil pode ser misturado a outro combustível, como por exemplo, ao diesel, essa mistura é possibilitada devido ao fato de não ser necessária nenhuma

alteração mecânica nos motores a diesel. A Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil (APROBIO), diz que, devido a sua importância o governo anunciou que a partir de 28 de maio de 2014 a mistura obrigatória do biodiesel ao diesel passará de 5% para 6% chegando a 7% no final do mesmo ano.

De acordo com Santos & Pinto (2009), o biodiesel é um combustível obtido de fontes limpas e renováveis (ciclo curto do carbono) que não contém compostos sulfurados (não contribui para formação de chuvas ácidas) e aromáticos; apresenta alto número de cetanos (o correspondente a octanos na gasolina); e é biodegradável. Esse biocombustível, quando comparado ao diesel, oferece vantagens para o meio ambiente como a redução de emissões de dióxido de carbono (CO₂, o principal responsável pelo efeito estufa) e de materiais particulados. Essas vantagens são traduzidas em menos custos com a saúde pública, visto o grande consumo de óleo diesel nos transportes rodoviários e automotivos nas grandes cidades.

As matérias primas utilizadas na produção de biodiesel podem ter as seguintes origens:

- Óleos Vegetais
- Gorduras de Animais
- Óleos e Gorduras Residuais

Os óleos vegetais que se encontram na categoria óleos fixos ou triglicerídeos, em geral, tem a capacidade de serem transformados em biodiesel. Com isso, poderiam ser usados como matéria-prima para produção de biodiesel as seguintes espécies de óleos vegetais: óleo de girassol, óleo de soja, óleo de mamona, óleo de amendoim, polpa do dendê, óleo do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, óleo do coco de babaçu, óleo de colza, semente de maracujá, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas (BILICH & SILVA, 2006).

Para a produção de biodiesel são empregados alguns processos, entre eles estão, a transesterificação, esterificação e craqueamento. Existem diversos trabalhos acerca desses processos com diversos tipos de matérias-primas (MARONESE, 2009) e (MENEGETTI, 2013), tais como: gorduras e óleos de origem vegetal ou animal. Alternativas que vem ganhando espaço como matérias-primas na produção ou bio-óleo são os resíduos domésticos ou industriais, como sobras de frituras e sabões produzidos no próprio refino de óleo de soja ou girassol.

3.2 CATÁLISE

As reações de interesse industrial devem ocorrer com uma velocidade apreciável e com seletividade controlada, normalmente isto ocorre na presença de catalisadores. A escolha criteriosa do catalisador pode determinar o sucesso de todo o processo. O uso de catalisadores é considerado como uma das variáveis de reação, além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato, que permitem controlar a velocidade e a seletividade de uma reação química, entre eles estão os catalisadores homogêneos e heterogêneos (CARDOZO, 2011).

Os catalisadores homogêneos e heterogêneos reúnem algumas vantagens, como alta seletividade dos catalisadores em solução, a fácil separação dos catalisadores sólidos e, geralmente, a maior estabilidade térmica do catalisador ancorado em relação ao análogo solúvel (WOLKE & BUFFON, 2002).

A síntese do biodiesel por catálise heterogênea, oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes. Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (CORDEIRO, *et al.*, 2011).

Afim de minimizar os problemas associados ao uso dos catalisadores homogêneos, são realizados diversos estudos que podem diminuir os custos de purificação, principalmente pela eliminação de processos secundários e a ausência de reações paralelas, como as de saponificação. Existe um grande número de catalisadores heterogêneos descritos na literatura e utilizados para a produção de biodiesel. Tais catalisadores usam, essencialmente, sólidos com características ácidas ou básicas, com destaque para Na/NaOH/ γ -Al₂O₃, alumina impregnada com KNO₃, sílicas modificadas, ZrO₂, ZnO, SnO₂/SO₄, além de complexos metálicos do tipo M(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)₂(H₂O)₂, preparados, em geral, a partir da impregnação do catalisador em suportes sólidos específicos (COLOMBO & BARROS, 2009).

3.3 TRANSESTERIFICAÇÃO

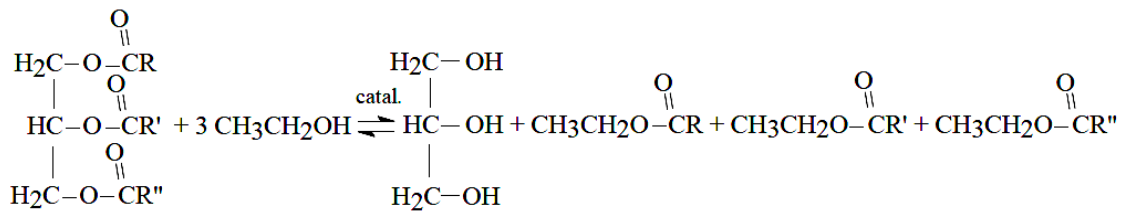
Os processos de transesterificação para a produção de biodiesel datam por volta de 1937, desde então, existem vários estudos sobre as reações de transesterificação, essas reações utilizam diferentes tipos de matérias-primas. O processo de obtenção de biodiesel por transesterificação envolve a reação de triacilglicerídeos com álcoois de cadeias curtas em presença de um catalizador, produzindo ácidos graxos. Em geral, a transesterificação dos triacilglicerídeos são realizada em presença de metanol como agente de alcoolize, com isso a reação ocorre com maior eficácia na presença desse álcool (MENEGETTI, *et al.*, 2013).

O processo de transformar triglicerídeos em combustível pela transesterificação envolve a reação destes com mono-álcoois de cadeias curtas em presença de um catalizador, dando origem a monoésteres de ácidos graxos. Existem inúmeros estudos sobre transesterificação com vários tipos de triglicerídeos, esses processos são facilmente citados em artigos ou em literaturas. Vale lembrar que é possível se produzir biodiesel a partir de óleos derivados de fritura (SUAREZ, *et al.*, 2007).

Ainda segundo Suarez (2007), nas reações de transesterificação ocorrem três reações reversíveis e consecutivas, nas quais são formados monoglicerídeos e diglicerídeos como intermediários. Mesmo com a estequiometria geral da equação necessitar de três mols do mono álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações exige um excesso de álcool no meio reacional que promove um aumento no rendimento em monoálcoois. Sabe-se ainda que em presença de água seja verificado também o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois). Existem vários tipos de catalisadores empregados na transesterificação, seja os mais tradicionais como as bases e ácidos de Brønsted, como também os principais como os hidróxidos, alcóxidos de metais, ácidos sulfúricos, ácidos fosfóricos, ácidos clorídricos.

Dentro das reações orgânicas a transesterificação é uma importante classe, do qual ésteres são transformados em outros, com a troca de outros grupamentos alcóxidos. O processo de transesterificação também pode ser chamado de alcoólise, um bom exemplo é quando um dos reagentes for um álcool. Quando a temperatura e pressão forem amenas, a transesterificação exigirá a presença de um catalizador, que poderá ser de natureza ácida ou básica. A Figura 1 mostra a reação global de transesterificação utilizando etanol (VALLE, 2009).

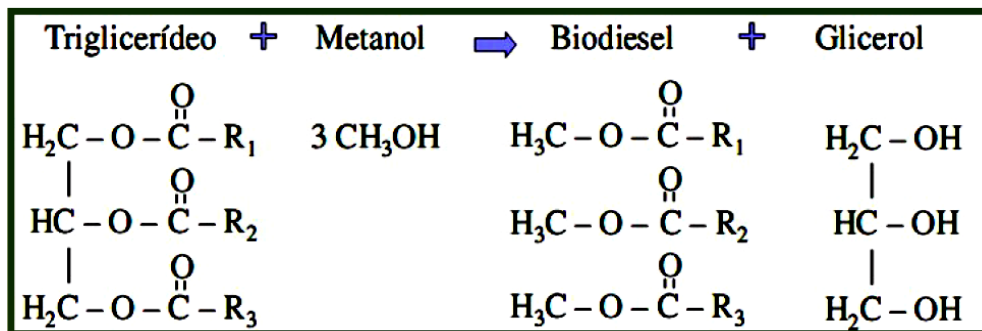
Figura 1- Reação global de transesterificação utilizando etanol.



Fonte: VALLE, 2009.

Ao término da reação de transesterificação, mostrado na Figura 2, o meio reacional será composto por uma mistura de álcool, glicerol, ésteres, catalizador e tri-, di- e monoglicerídeos. Já o glicerol que será um co-produto, deverá ser recuperado devido ao seu grande valor como insumo para indústrias de cosméticos e farmacêuticas (GOMES, 2009).

Figura 2 - Reação de Transesterificação.

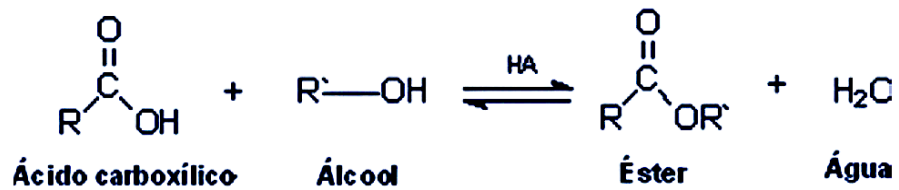


Fonte: GOMES, 2009.

3.4 ESTERIFICAÇÃO

Outra possibilidade para a produção de biodiesel é pela esterificação, como apresentado na Figura 3, esse processo consiste na reação de um mono-álcool com um ácido graxo para a formação de ésteres. Os catalisadores empregados são em geral ácidos. Este processo traz algumas vantagens, entre elas a utilização de resíduos industriais decorrentes de restos de frituras, o que significa uma importante redução de gastos com matéria-prima.

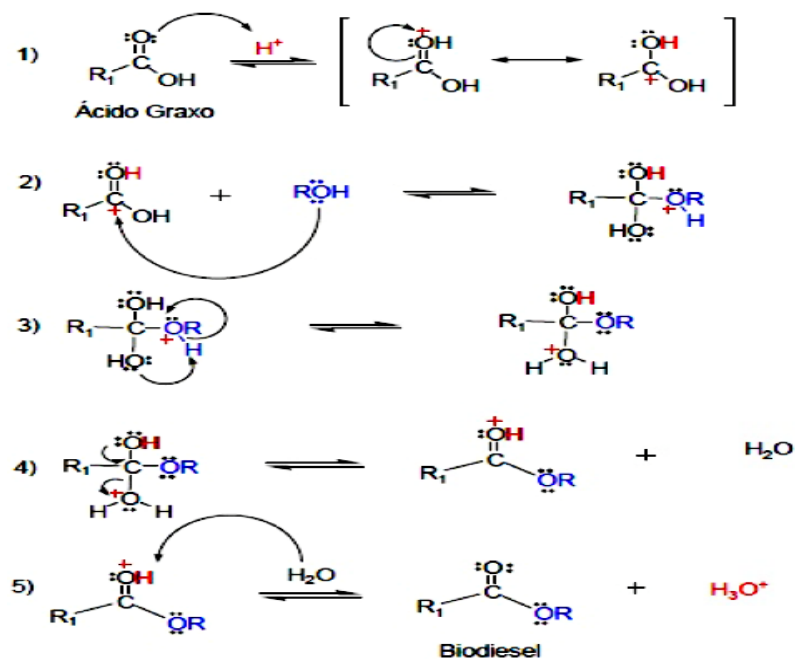
Figura 3 - Reação de Esterificação.



Fonte: OLIVEIRA, *et al.*, 2008.

A reação de esterificação é uma reação reversível, o princípio de Le Chatelier é quem rege a cinética dessas reações. Com isso, o processo da reação dependerá do deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação dos produtos, isso ocorre por meio da otimização de todas as variáveis, concentração do catalisador, temperatura, seu caráter ácido e a quantidade de reagentes. Por ser um processo reversível, o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como também a reação inversa (hidrólise do éster). Na reação de esterificação, o ácido graxo é protonado por um ácido de Brønsted, isso facilita o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água, formando uma molécula de éster (VIEIRA, 2011). Como demonstrado na Figura 4.

Figura 4 - Mecanismo da reação de esterificação de ácidos graxos catalisada por ácidos de Brønsted.



Fonte: VIEIRA, 2011.

3.5 CRAQUEAMENTO

O processo de craqueamento, também conhecido como pirólise, consiste na quebra de moléculas de triglicerídeos (presentes em óleos e gorduras) em moléculas menores, conhecidas como hidrocarbonetos. Além de apresentarem características semelhantes ao diesel de petróleo, dão origem ao biodiesel. Neste processo, a matéria-prima é aquecida a temperaturas próximas a 400°C. Geralmente nessa reação ocorre a formação de uma mistura composta por hidrocarbonetos saturados, insaturados ou aromáticos: cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos. Esses últimos compostos oxigenados são indesejáveis no biocombustível, pois deixam o produto ácido e podem levar à corrosão os motores que o utilizam (JARDINE, *et al.*, 2009).

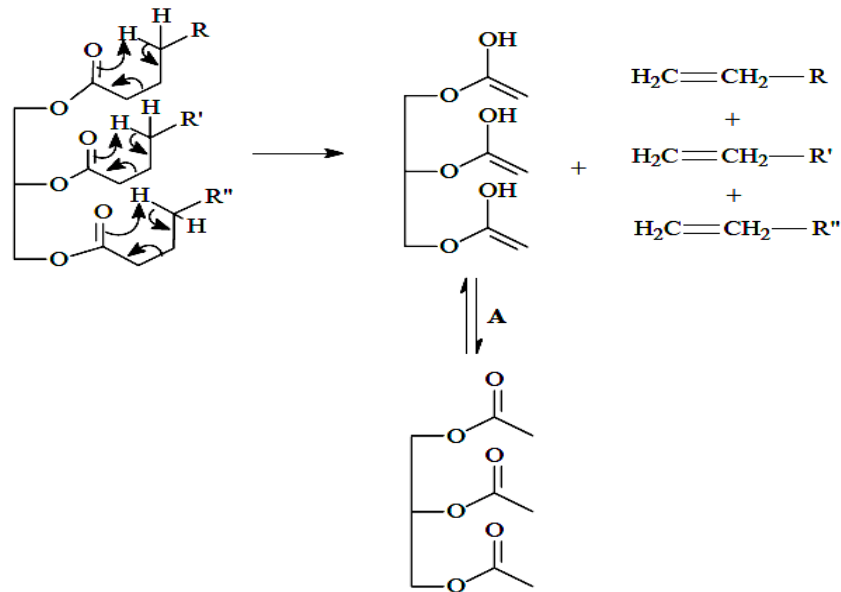
A obtenção do biodiesel pelo processo de craqueamento a partir de óleos vegetais ou gorduras ocorre por dois processos, o craqueamento térmico e/ou catalítico. Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, formando uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e também de compostos oxigenados. Pelo fato de possuírem propriedades físico-químicas semelhantes ao diesel derivado de combustíveis fósseis, é possível o uso direto em motores do ciclo diesel. O craqueamento pode ocorrer também na presença de moléculas de hidrogênio, neste caso ele será chamado de hidrocraqueamento, dando origem ao produto final denominado H-Bio. Tal processo, tem a vantagem de eliminar completamente os produtos oxigenados no final da reação, o que dificilmente acontece apenas por craqueamento. Os produtos oxigenados quando eliminados evitam problemas de corrosão nos motores (OLIVEIRA, *et al.*, 2008).

Como mencionado acima, durante a decomposição térmica dos triglicerídeos, ocorre à quebra das ligações C-O localizadas entre a parte correspondente ao glicerol e o restante da molécula, formando espécies ácidas, principalmente ácidos carboxílicos. Tal etapa é chamada de craqueamento primário. Em seguida, ocorre a segunda etapa denominada craqueamento secundário, as espécies obtidas na primeira etapa sofrem decomposição levando à formação de compostos orgânicos com cadeia de menor tamanho, como hidrocarbonetos saturados e/ou insaturados. Ou seja, ocorre a desoxigenação dos produtos formados na etapa primária.

Vários estudos comprovam que o craqueamento ocorre em duas etapas consecutivas e distintas, para explicar um craqueamento primário são propostos na literatura dois mecanismos distintos: a transferência de um hidrogênio gama seguido e também a eliminação de um hidrogênio beta. No primeiro mecanismo, a transferência do hidrogênio gama ocorre

quando um alceno terminal é eliminado por uma das três cadeias do triacilglicerídeo. Para este mecanismo o subproduto da reação é uma molécula de triacetin. Como ocorre a degradação térmica posterior as reações, verifica-se que os alcenos formados são encontrados no produto final, enquanto o triacetin não está entre os produtos (RODRIGUES, 2007). O mecanismo da Figura 5 mostra a transferência do hidrogênio gama.

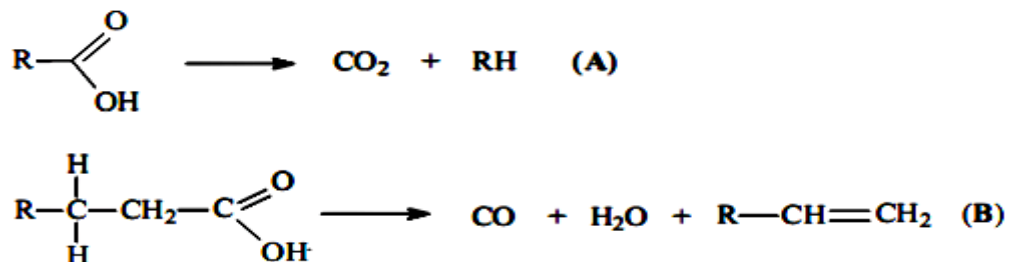
Figura 5 - Mecanismo da transferência do hidrogênio gama (A) equilíbrio ceto-enólico.



Fonte: RODRIGUES, 2007.

O craqueamento primário, em geral, corresponde à formação de ácidos carboxílicos a partir do rompimento de ligações C-O entre a parte glicerídica e o restante da cadeia do óleo ou gordura. No craqueamento secundário, ocorre a desoxigenação do produto formado, sendo que, as principais reações propostas para a transformação dos ácidos carboxílicos são a decarboxilação e a decarbonilação, reações que compõem o chamado craqueamento secundário. Na decarbonilação são formados os alcenos, água e monóxido de carbono. Já na decarboxilação são formados alcanos e dióxidos de carbono (CONCEIÇÃO, 2010). A figura 6 mostra as reações de craqueamento nas duas etapas.

Figura 6 - Desoxigenação de ácidos carboxílicos. (A) Descarboxilação e (B) Decarbonilação



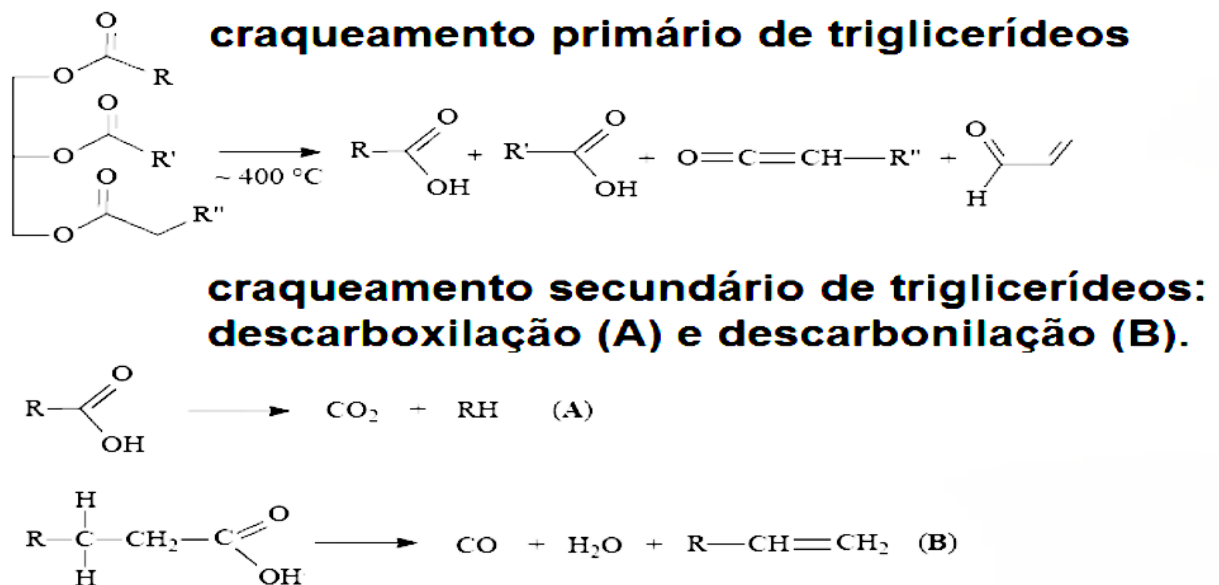
Fonte: CONCEIÇÃO, 2010.

3.5.1 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 (AGEITEC, 2009).

No processo de craqueamento térmico, duas etapas distintas e sucessivas ocorrem: na etapa inicial, craqueamento primário, ocorre a formação de ácidos carboxílicos, obtidos pelo rompimento de ligações de carbono e oxigênio, entre a parte glicerídea e o resto da cadeia carbônica do triglicerídeo. 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 (AGEITEC, 2009). As duas etapas são mostradas na Figura 7.

Figura 7 - Reações de craqueamento primário e secundário de triglicerídeos.



Fonte: AGEITEC, 2009.

3.5.2 Craqueamento Catalítico

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 (AGEITEC, 2009).

Visando eliminar os produtos oxigenados (que conferem maior acidez ao combustível e assim menor desempenho do motor), alguns catalisadores estão sendo testados para alterar a seletividade dos produtos da pirólise. Desta forma, apresentam bons 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 (estanho e zinco) e vários outros constituídos à base de sílica (AGEITEC, 2009).

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 (AGEITEC, 2009).

3.6 ARGILAS E ARGILOMINERAIS

As argilas são materiais naturais e de baixo custo, com isso, estão sendo desenvolvidos diversos estudos sobre a utilização da mesma como adsorventes alternativos ao carvão ativo na remoção de corantes em efluentes. Estes minerais são filossilicatos hidratados que, devido ao fenômeno de substituição isomórfica na sua estrutura cristalina lamelar, por exemplo, de Si^{+4} por Al^{+3} , apresentam cátions trocáveis entre as lâminas e por isto possuem alta capacidade de troca catiônica (CTC) (ROSSETTO, *et al.*, 2009).

Haja vista os vários empregos para as argilas, esta passa a ter um conceito bastante abrangente. Para cada área o termo argila tem definições, sejam elas para a química, geologia, mineralogia, etc. Atualmente para a comunidade científica a definição mais aceita sobre o termo argila trata a mesma como sendo um material natural, de textura terrosa e de baixa granulometria, que desenvolve plasticidade quando misturado com uma quantidade limitada de água (AVELINO, 2009).

Geneticamente o termo argila não tem nenhum significado, podendo ser empregado com diferentes sentidos. E pode ser usado para os materiais que resultam diretamente da ação da meteorização e/ou da ação hidrotermal ou que se depositam como sedimentos fluviais, marinhos, lacustres ou eólicos (PRADO, 2011).

Outra definição é que as argilas são rochas essencialmente constituídas por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais, que ao todo representam cerca de 40 argilominerais, poucos são constituintes das Argilas Industriais e das Argilas Especiais, pelo fato de possuírem algumas propriedades muito peculiares e/ou específicas que levam ao seu maior valor tecnológicas. Tanto os diferentes tipos de argila como também os diferentes tipos de argilominerais possuem nomenclaturas específicas (COELHO & SANTOS, 2007).

Os argilominerais basicamente silicatos de Fe, Al, Mg hidratados, de estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), constituídos por folhas contínuas de tetraedros SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes, naturalmente a maioria dos argilominerais é constituído essencialmente por partículas (cristais) com dimensões geralmente de $2\mu\text{m}$. Muitas vezes os argilominerais podem conter uma fração com dimensões na faixa de 1 a 100nm. Portanto os termos argila e argilomineral correspondem a materiais encontrados na natureza (COELHO & SANTOS, 2007).

3.7 VERMICULITA

A vermiculita, $(\text{Mg}, \text{Fe})_3 [(\text{Si}, \text{Al})_4 \text{O}_{10}] [\text{OH}]_2 4\text{H}_2\text{O}$, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal, sendo o Mg^{2+} ou Ca^{2+} os cátions interlamelares trocáveis. O termo vermiculita é utilizado também para designar comercialmente um grupo de minerais micáceos constituído por cerca de dezenove variedades de silicatos hidratados de magnésio e alumínio, com ferro e outros elementos. O nome vermiculita é derivado do latim *vermiculus* que significa pequeno verme e se deve ao fato de que esse material se expande sob aquecimento, durante o qual suas partículas movimentam-se de forma semelhante à dos vermes. (LUZ & LINS, 2005).

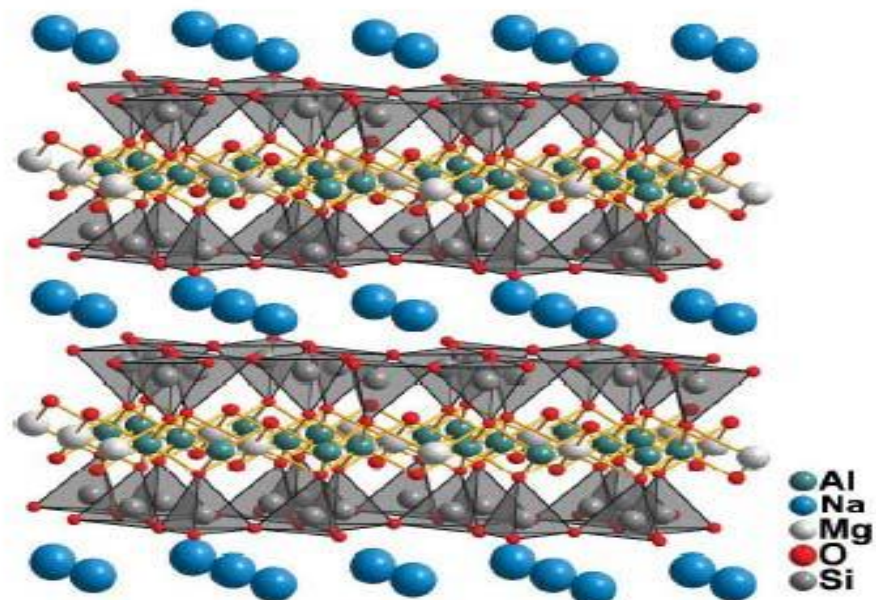
A vermiculita é utilizada em construções de edifícios, em atividades agrícolas e industriais, em horticultura, dentre outros usos. Uma aplicação importante da vermiculita é como material adsorvente, devido as suas propriedades de troca iônica, semelhantes a algumas argilas zeólitas, podendo ser utilizadas em processos de remoção de contaminantes

orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos. Os tradicionais produtores mundiais de vermiculita: Austrália, Brasil, China, Quênia, África do Sul, EUA e Zimbábue. (OLIVEIRA, 2008).

Suas propriedades de superfície, somadas aos elevados valores de área superficial específica, porosidade e carga superficial (negativa) fazem da vermiculita um material adequado para o uso como adsorvente ou como carreador. A sua capacidade de troca iônica é estimada em valores na faixa entre 100 e 130 meq/100 g. Sua baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e absorção permitem que a vermiculita seja também usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados. (LUZ & LINS, 2005).

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, conforme mostrado na Figura 8. (AVELINO, 2009).

Figura 8 - Estrutura da Vermiculita.



Fonte: AVELINO, 2009.

O valor comercial da vermiculita está, exatamente, na camada de moléculas de água que intercala as camadas de alumínio e silício na estrutura do mineral, a qual responde pelo

seu elevado índice de expansão. Essas moléculas de água, quando aquecidas, de forma rápida, a temperaturas elevadas, transformam-se em correntes de ar quente e causam aumento no volume do mineral. Esse processo, chamado de expansão térmica, confere ao produto final múltiplas aplicações biologicamente inertes, além de possuir baixa densidade. O mineral comercializado na forma expandida apresenta propriedades como baixos valores de massa específica aparente e de condutividade térmica. Essas características, associadas à granulometria, tornam o produto de vermiculita bastante atrativo para sua utilização em diversas áreas, dentre as quais, na construção civil, na agricultura, nas indústrias química, de tintas, etc. (LUZ & LINS, 2005).

3.8 TROCA IÔNICA

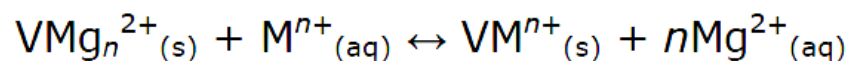
Algumas das primeiras reações citadas na literatura relacionadas à modificação química de silicatos foram às reações de troca iônica. No entanto, uma limitação dessa rota de síntese é que ela ocorre apenas em silicatos carregados, não sendo possível em silicatos neutros. Os trocadores iônicos são sólidos insolúveis, capazes de trocar íons com a solução. Quando a reação envolve a troca de ânions, os sólidos são classificados como *trocadores aniônicos* e os que trocam cátions como *trocadores catiônicos*. Os argilominerais naturais são trocadores catiônicos. O número de íons que pode ser trocado por unidade de massa ou volume do trocador é chamado *capacidade de troca* e pode ser expressa em várias unidades, entre elas, mol g⁻¹, mg g⁻¹, mmol g⁻¹ (WANDERLEY, 2009).

A capacidade de troca total é o número de íons que, sob condições vantajosas, podem ser trocados por outros íons por unidade de massa de trocador. Já a capacidade efetiva é o valor prático, sempre menor que a capacidade de troca total e característica para um dado processo de troca, já que depende da concentração da solução, da natureza dos íons envolvidos, da temperatura e do tempo de contato da solução com o trocador. (WANDERLEY, 2009).

Os argilominerais possuem a capacidade de compensar as cargas positivas devido às mudanças na composição dos seus íons constituintes, a capacidade de troca catiônica CTC corresponde ao número de cargas negativas necessárias para compensar as cargas positivas, é expressa em cmol/kg no sistema internacional, mas é comumente utilizada a unidade miliequivalente/100g. Os cátions só podem ser trocáveis se eles são fracamente ligados à superfície externa ou interna no espaço interlamelar da argila (AVELINO, 2009).

A capacidade de troca externa depende das características do cristal, originando nas substituições tetraédricas e octaédricas nas folhas ou das vacâncias na estrutura do cristal, dependendo do pH do meio. A capacidade de troca interna reflete a deficiência de carga entre as camadas, no caso da vermiculita a camada 2:1, a capacidade de troca interna depende das cargas permanentes das espécies na argila. Outros fatores que governam o comportamento de troca iônica nas argilominerais são: temperatura, concentração das espécies catiônicas na solução, espécies aniônicas associadas aos cátions em solução e solvente empregado. A reação química de troca iônica não requer somente um meio líquido para ocorrer; pode efetuar-se entre faces ou, ainda, entre partículas do argilomineral e outro mineral qualquer (AVELINO, 2009).

O processo de troca iônica consiste na substituição de um íon de uma matriz sólida (cátions intersticiais) por um íon presente em solução. Podendo ser representado através da equação geral.



A quantidade total de cátions trocáveis que podem ser retidos por uma argila é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), a qual vai depender de muitos fatores como origem e formação da argila. A quebra da neutralidade na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas que ocorrem na natureza, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas, são a causa da capacidade de troca catiônica das argilas. Portanto, o saldo de cargas negativas é satisfeito por cátions que são atraídos por ambas às superfícies interna e externa das lamelas (OLIVEIRA, 2008).

Ainda segundo Oliveira (2008), o comportamento da troca iônica nas argilas depende basicamente dos seguintes fatores como natureza das espécies catiônicas (tamanho, carga e grau de hidratação), os quais desempenham papel importante na capacidade de adsorção entre o sólido e o íon metálico. O poder de troca de cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material.

3.9 MODIFICAÇÃO DOS ARGILOMINERAIS

Os argilominerais possuem diversas características que já foram descritas anteriormente. Atualmente diversas propriedades destes materiais estão sendo exploradas e melhoradas por intermédio de modificações de naturezas diversas. Desta forma, estas modificações físico-químicas, podem ser através da ativação ácida, tratamento térmico, adsorção e intercalação de espécies inorgânicas e orgânicas, sendo que essas espécies podem ser pequenas, no caso de metais, espécies grandes como polímeros ou ainda por pilarização (SALES, 20113).

A ativação ácida é a modificação química mais utilizada em argilominerais, usando-a em aplicações industriais e científicas. O processo de ativação consiste em tratar o sólido com um ácido forte geralmente HCl ou H₂SO₄. O principal intuito da ativação é o aumento da área superficial do argilomineral, porosidade ou aumento de seus sítios ácidos. Outra modificação importante é o tratamento térmico que modifica a estrutura dos argilominerais, obviamente as diversas formas de aquecimento e resfriamento produziram efeitos distintos no material (AVELINO, 2009).

Ainda de acordo com Sales (2013), algumas abordagens relatadas em literatura, diz que o tratamento ácido é capaz de produzir modificações na natureza e na quantidade de sítios ativos que, associadas ao aumento da área superficial, são de fundamental relevância para atividade físico-química da superfície. Diante disso, estudos são desenvolvidos com o objetivo de se avaliar as propriedades superficiais das argilas modificadas, as quais incluem as químicas e as morfológicas, essenciais para explicar a utilização desses materiais para uma dada aplicação.

4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1 TRATAMENTO FÍSICO NA ARGILA

A argila utilizada neste trabalho foi a vermiculita da cidade de Santa Luzia - Paraíba. Uma vez que mesma se encontrava exposta as intempéries, foi necessário fazer alguns tratamentos de purificação antes de sua utilização neste trabalho.

4.2 PURIFICAÇÃO DA VERMICULITA NATURAL

O tratamento foi iniciado com a lavagem de 200,0 g da argila com água deionizada e em seguida o material será seco em estufa a 50°C por 12 horas. A argila seca, foi tratada com 400 mL de uma solução tampão de acetato de sódio pH = 5 e agitada. A suspensão foi mantida sob agitação até uma estabilização da temperatura a 50°C. Em seguida, 120 mL de água oxigenada (100 volumes) foram adicionados devendo-se manter esse sistema em reação durante 72 horas. Ao final desse tempo, a mistura foi lavada com água deionizada e centrifugada, eliminando toda matéria orgânica.

4.3 OBTENÇÃO DA VERMICULITA ÁCIDA

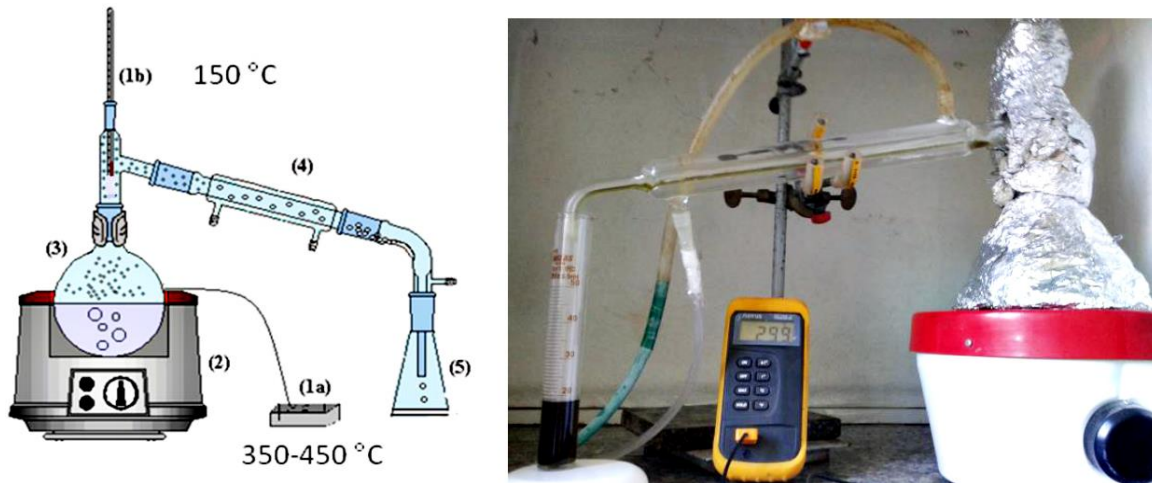
Inicialmente 200,0g da vermiculita foram colocadas em um balão de fundo redondo contendo 400 mL de ácido clorídrico (0,1 mol/L). O sistema foi mantido a uma temperatura de 70°C durante 3 horas, sob agitação contínua. O sólido foi recuperado por filtração e lavado com água deionizada até teste de cloreto negativo. Em seguida foi seco em estufa a 60°C por 12 horas.

4.4 CRAQUEAMENTO DO ÓLEO DE SOJA UTILIZANDO A VERMICULITA ÁCIDA

Para o termocraqueamento catalítico, foi montado um sistema de destilação conforme figura 9: (1a) termopar externo com faixa de temperatura do craqueamento; (1b) termopar

interno com temperatura inicial de formação dos vapores; (2) manta aquecedora; (3) balão de destilação de fundo redondo; (4) condensador; (5) coletor.

Figura 9 - Sistema de destilação usado no craqueamento.



Fonte: Própria, 2015.

Em seguida, realizou-se a pesagem de 100g do óleo soja (comercial) e 1g do catalisador (HVM), ambos foram adicionados ao balão de fundo redondo e levados para a manta. A coleta dos produtos foi realizada em duas etapas, chamadas de frações líquidas orgânicas obtidas da reação de termocraqueamento catalítico. A primeira fração (de coloração amarela) foi coletada a temperatura final em torno dos 220°C, volume em torno de 50mL e tempo aproximado de 40 minutos, essa fração apresenta coloração mais intensa e menor tempo de reação. A figura 10 mostra a coloração amarelada.

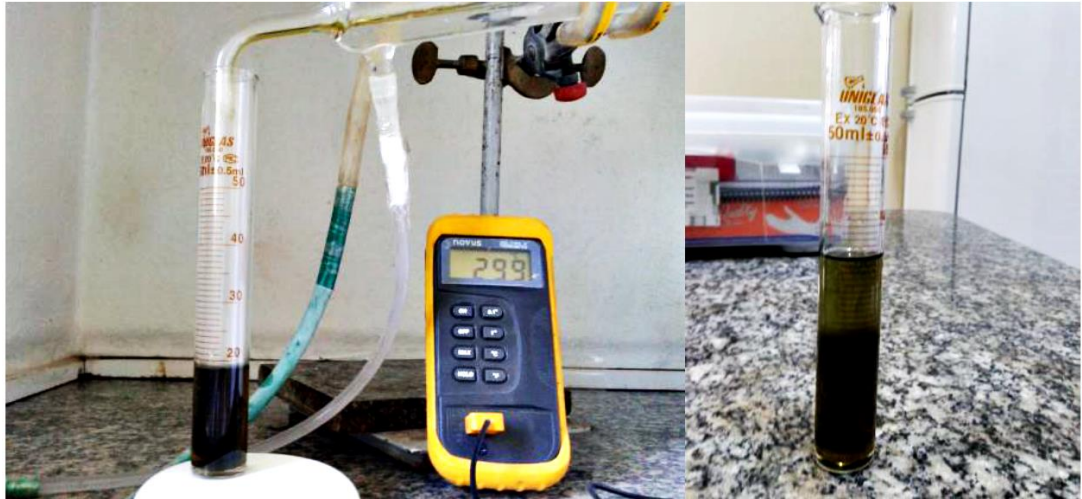
Figura 10 - Primeira fração líquida orgânica.



Fonte: Própria, 2015.

A segunda fração (de coloração esverdeada) destilada de forma mais lenta, foi obtida com temperatura final de aproximadamente 450°C, volume em torno de 45mL e tempo aproximado de 1 hora e 10 minutos. A figura 11 mostra a coloração esverdeada da segunda fração.

Figura 11 - Segunda fração líquida orgânica.



Fonte: Própria, 2015.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E DOS PRODUTOS FORMADOS

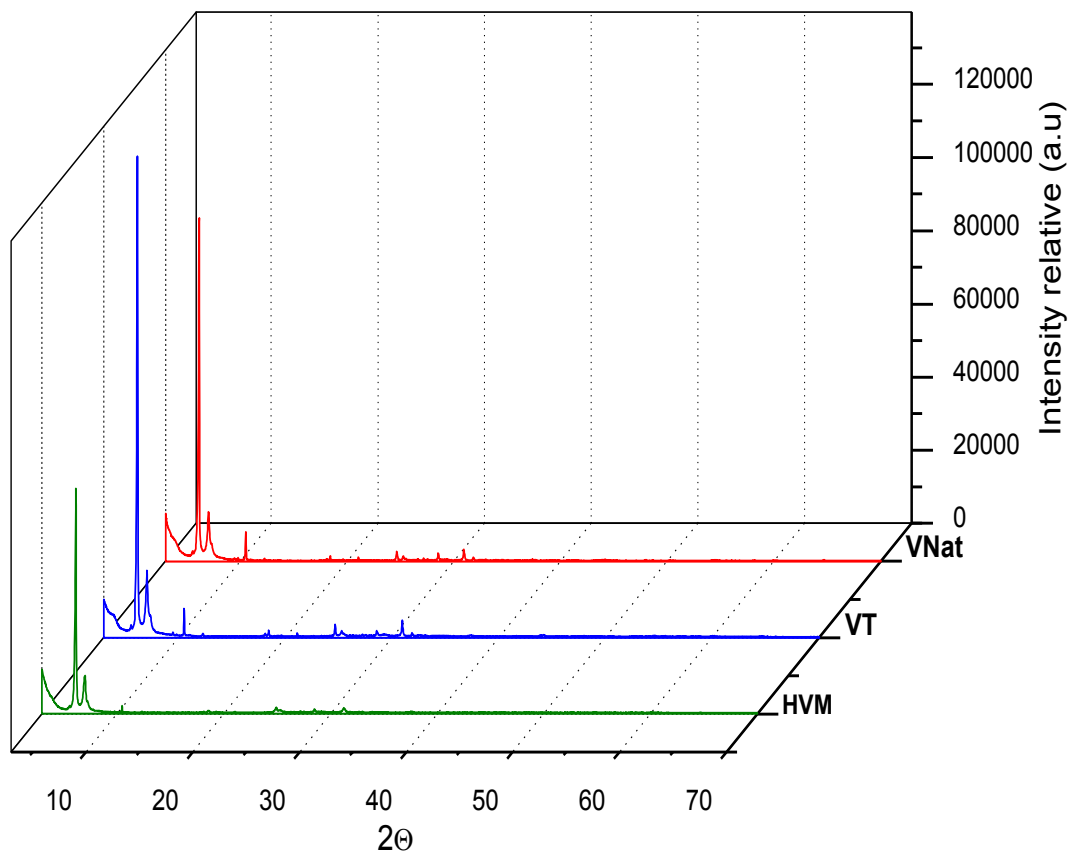
O material final obtido foi submetido às seguintes análises: difratometria de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A Figura. 1 mostra os difratogramas de raios-X de vermiculita natural antes e após tratamento para remover a matéria orgânica e lixiviação ácida. Todas as amostras apresentam um pico característico desta argila com a distância interplanar de 14,57 Å (aproximadamente $6,02^\circ 2\theta$) e um segundo pico a $6,98^\circ 2\theta$ numa intensidade menor. O perfil de difração é semelhante à encontrada por Santos (2002) e Silva (2008). No caso da amostra da vermiculita ácida (HVM), há uma diminuição na intensidade do pico em $6,02^\circ 2\theta$, no entanto, a estrutura é ainda mantida.

Figura 12 - Difratogramas de raios-X da vermiculita natural (VNat), após a remoção da matéria orgânica (VT) e após o tratamento ácido (HVM).

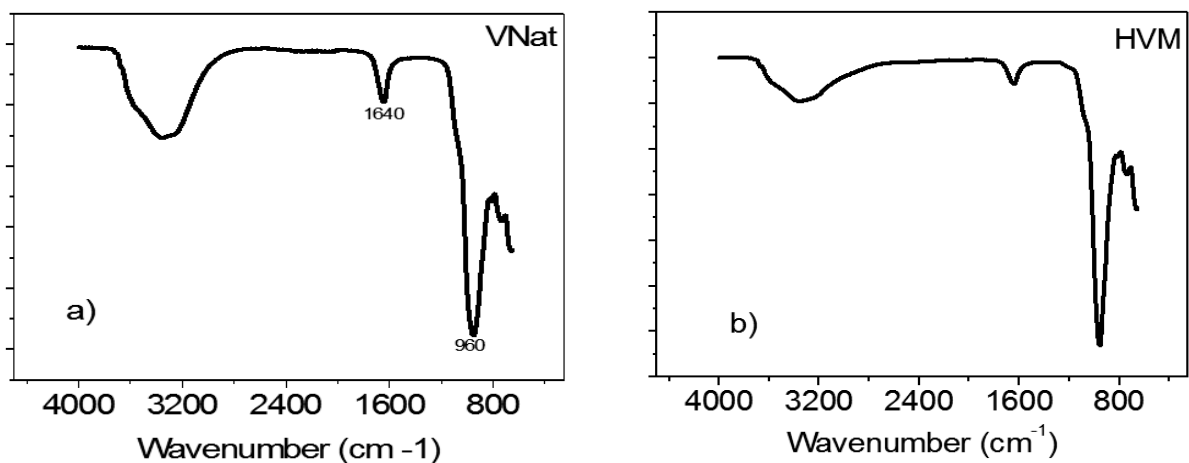


Fonte: Própria, 2015.

5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

O espectro na região do infravermelho da vermiculita natural e ácida é mostrado na Figura 13 (a e b). A banda a 960 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de Si-O-Si e Si-O-Al. Outra banda é observada, a 1640 cm^{-1} , relativo ao desvio angular da água, o que confirma a presença de moléculas de água na região intercalar e água adsorvida por ligações de hidrogénio. Para argilas trioctaédrica, o alongamento dos grupos OH ocorre em cerca de $3,680\text{ centímetros}^{-1}$. No entanto, estes valores variam de acordo com a quantidade de água e o tipo de cátion presente no espaço interlamelar (SILVA, 2008) e (LUNA, 1999). O perfil das bandas da amostra lixiviada é semelhante ao espectro da vermiculita natural, com uma diminuição na intensidade das bandas, a 1640 e 3680 cm^{-1} .

Figura 13 - Espectro do infravermelho da vermiculita no estado: a) natural (VNat); b) ácida (HVM).



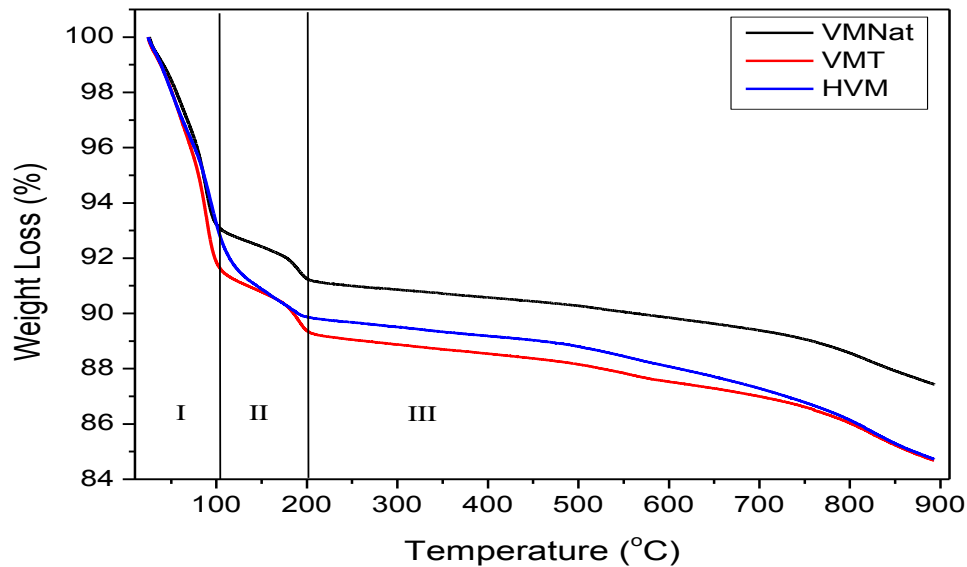
Fonte: Própria, 2015.

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA VERMICULITA

As curvas de termogravimétrica da vermiculita natural e lixiviação estão apresentados na Figura 14, na qual três regiões de perda de massa são visualizados, todas de natureza endotérmica. As perdas de massa na regiões de $24\text{-}100^{\circ}\text{C}$ e $100\text{-}205^{\circ}\text{C}$, são atribuídas à energia de ligação das moléculas de água intercamada e águas de hidratação, respectivamente. Uma terceira perda de massa é observada na região de temperatura entre $634\text{-}892^{\circ}\text{C}$, a qual

pode estar associada ao processo de desidroxilação. Este comportamento foi observado em todas as amostras, independentemente do tratamento.

Figura 14 - Espectro infravermelho de vermiculita naturais (VNat), vermiculita, após remoção da matéria orgânica e de vermiculita Ácida (HVM).

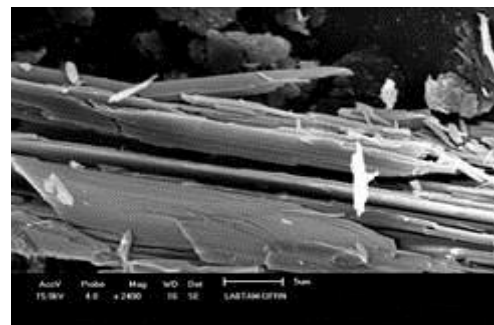
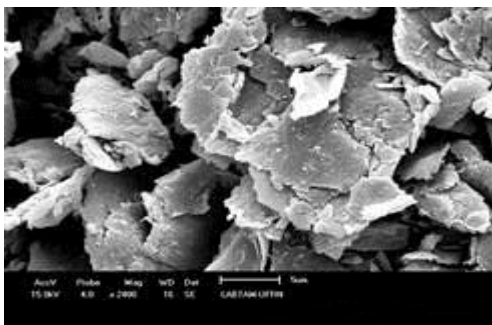


Fonte: Própria, 2015.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias da vermiculita são mostrados na Figura 15. O hábito cristalino aparece em forma de grandes plaquetas. Alguns cristais são apresentados como um empilhamento de plaquetas grandes, medindo cerca de 15 μm , evidenciando suas características lamelares.

Figura 15 -Micrografia da vermiculita natural.



Fonte: Própria, 2015.

5.5 TESTE CATALÍTICO

A tabela compara os dados relativos ao processo de craqueamento térmico com os obtidos sobre os catalisadores vermiculita natural e ácida. Observa-se que os volumes das frações líquidas orgânicas totais aumenta quando se compara óleo de soja craqueado sem catalisador e o óleo de soja craqueado sobre a vermiculita natural. No entanto, quando se utiliza o catalisador HVM este valor tem uma modificação significativa. Observa-se ainda que apesar desse aumento o volume da segunda fração praticamente não variou. Provavelmente, ocorreu maior formação de produtos leves.

Tabela 1. Dados do processo catalítico do óleo de soja.

	Temperatura do início da 1° fração	Temperatura do início da 2° fração	Volume Total Coletado	Volume coletado 1°fração	Volume coletado 2°fração	Volume Total Água	Índice de Acidez (IA%)
Óleo*	225°C	316°C	84,55mL	45,50mL	37,80mL	1,25mL	39,8672
Vermiculita Natural	232°C	305°C	88,50mL	49,33mL	37,67mL	1,50mL	47,3022
Vermiculita Ácida (HVM)	224°C	291°C	91,08mL	52,33mL	37,00mL	1,75mL	30,3371

*IA (óleo) = 0,2

6 CONCLUSÃO

Os resultados mostram que a lixiviação ácida afeta levemente a estrutura da argila vermiculita, como observado por Difractometria de Raios – X, onde se nota uma diminuição na intensidade dos picos, no entanto não há amorfização da estrutura. O teste catalítico forneceu evidências de que a vermiculita pode ser utilizada em reações de craqueamento termocatalítico, pois, a temperatura de início das frações mais leves diminui consideravelmente na presença do catalisador, confirmando a sua eficácia no aumento da velocidade nas reações. Além disso, a acidez dos produtos foi menor quando se utilizou a HVM, comprovando a potencialidade desse sólido para reações de obtenção de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

- AGEITEC, 2009. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fbl23vmz02wx5eo0sawq3wx8euqg.html>>. Acesso em: 10 de fevereiro, 2015.
- AUFIQURRAHMI, N.; MOHAMED, A. R.; BHATIA, S. Production of biofuel from waste cooking palm oil using nanocrystalline zeolite as catalyst: Process optimization studies. **Bioresource Technology**, v. 102, ed. 22, p. 10686–10694, 2011.
- AVELINO, M. C. "*Vermiculita organofuncionalizada com moléculas surfactantes como adsorventes para herbicidas em solução aquosa.*". Maio/2009. 80 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.
- BILICH, F.; SILVA, R. **Análise multicritério da produção de biodiesel**. XIII SIMPEP - Bauru, SP, Brasil, Novembro de 2006. Disponível em: <http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/1101.pdf>. Acesso em: 13 de Janeiro, 2015.
- BORGES, M. E.; DÍAZ, L.; ALVAREZ-GALVÁN, M. C.; BRITO, A. High performance heterogeneous catalyst for biodiesel production from vegetal and waste oil at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 102, p. 310-315, 2011.
- CARDOZO, A. L. *Catalisadores heterogêneos a base de heteropoliácidos e estanho para produção de biodiesel*, 2011. 106 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. 2011.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. ARGILAS ESPECIAIS: O QUE SÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.
- COLOMBO, K.; BARROS, A. A. C. Utilização de catalisadores heterogêneos na produção de Biodiesel. **Evidencia – Ciência e Biotecnologia**, v. 9, n. 1-2, p. 7-16, jan/dez 2009.
- CONCEIÇÃO, R. C. *Craqueamento catalítico dos óleos de inajá e maracujá para a obtenção de biocombustíveis*. 2010. 70 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus. 2010.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F; RAMOS, L. P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (Biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.
- DEFANTI, L. S.; SIQUEIRA, N. S.; LINHARES, P. C. Produção de biocombustíveis a partir de algas fotossintetizantes. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 1, p. 11-21, 2010.
- GUERRA, D. L.; LEMOS, V. P.; ANGÉLICA, R. S.; AIROLDI, C. Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba. **Eclética Química**, v. 32, n. 4, p. 19-26, 2007.
- GOMES, M. M. R. *Produção de biodiesel a partir da esterificação dos ácidos graxos obtidos por hidrólise de óleo residual de peixe*. Setembro/2009. 76 p. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

- IDEM, R. O.; KATIKANENI, S. P. R.; BAKHSHI, N. N. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. **Energy Fuels**, v. 10, n. 6, p. 1150-1162, 1996.
- JARDINE, J. G.; PERES, M. R.; DISPATO, I. **Considerações sobre Biodiesel como Biocombustível Alternativo ao Diesel**. 1ª. ed. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2009.
- LAVRENOV, A. V.; BOGDANETS, E. N.; CHUMACHENKO, Yu. A.; LIKHOLOBOV, V. A. Catalytic Processes for the Production of Hydrocarbon Biofuels from Oil and Fatty Raw Materials: Contemporary Approaches. **Catalysis in Industry**, v. 3, n. 3, p. 250–259, 2011.
- LI, H.; SHEN, B.; KABALU, J. C.; NCHARE, M. Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking. **Renewable Energy**, v. 34, p. 1033-1039, 2009.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas-uma introdução. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 104-109, 1999.
- LUZ, A. B. D.; LINS, F. A. F. **ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS - USOS E ESPECIFICAÇÕES**. Rio de Janeiro: Editores: A. B. da Luz; F. F. Lins, 2005.
- MARONESE, A. P.; PRUCOLI, M. A viabilidade econômica do empreendimento biodiesel. **Revista Nacional da Carne**, p. 1-13, 2009. Disponível em: <www.maua.br/arquivos/artigo/h/b18775fb52d1db25581611a6bcfd5f46>. Acesso em: 12 de Janeiro, 2015.
- MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A. Reação de Transesterificação, Algumas Aplicações e Obtenção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.
- OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 3-8, 2008.
- OLIVEIRA, M. M. *Obtenção de isoterms de troca iônica de Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em vermiculita e suas características*. Fevereiro/2008. 92 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Paraíba, João Pessoa. 2008.
- PRADO, C. M. O. *Caracterização química e mineralogia das argilas utilizadas na produção de cerâmica vermelha no estado de sergipe*. 2011. 62 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão. 2011.
- RODRIGUES, J. P. *Avaliação da produção de combustíveis em processo de craqueamento térmico de óleo de soja em regime contínuo*. 2007. 50 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília. 2007.
- ROSSETTO, E.; BERARDIN, R.; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Caracterização de Argilas Bentonitas e Diatomitas e sua aplicação como adsorventes. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2064-2067, 2009.
- SALES, P. F. *Aplicações ambientais de argilominerais modificados por tratamento ácido: a busca por materiais ecoamigáveis*. 2013. 142 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2013.

SANTOS, A. P. B.; PINTO, A. C. Biodiesel: Uma Alternativa de Combustível Limpo. **Revista Química Nova na Escola**, v. 31, n. 1, p. 58-59, 2009.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. and V. SOBRINHO, E. Characterization and uses of bentonite and vermiculite clays for adsorption of copper (II) in solution. **Cerâmica**, vol. 48, n. 308, p. 178-182, 2002.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 3, p. 1-11, 2008.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R. Transformação de Triglicérides em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Revista Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2007.

VALLE, P. W. P. A. *Produção de biodiesel via transesterificação do óleo de nabo forrageiro*. 2009. 183 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2009.

VIEIRA, S. S. *Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos*. 2011. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras. 2011.

WANDERLEY, A. F. *Vermiculitas reestruturadas por tratamento ácido como suportes para silanos, aminas alifáticas e aromáticas para fins adsorptivos*. Fevereiro/2009. 140 p. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. 2009.

WOLKE, S. I.; BUFFON, R. Química organometálica de superfície aplicada à preparação de catalisadores heterogêneos bem definidos. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 985-994, 2002.