

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOENERGIA

DANIEL SENA MARINS

CATALISADORES DE ARGILA BENTONÍTICA Na₃₅ PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL

PONTA GROSSA
2018

DANIEL SENA MARINS

CATALISADORES DE ARGILA BENTONÍTICA Na³⁵ PARA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Dr.^a Sandra Regina Masetto Antunes

Coorientador: Dr. Pedro Henrique Weirich Neto

PONTA GROSSA

2018

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

M339 Marins, Daniel Sena

Catalisadores de argila bentonítica Na35 para produção de biodiesel/ Daniel Sena Marins. Ponta Grossa, 2018. 98f.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia - Área de Concentração: Biocombustíveis), Universidade Estadual de Ponta Grossa. Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra Regina Masetto Antunes.

Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique Weirich Neto.

1.Ativação ácida. 2.Pilarização. 3.Sítios ácidos. I.Antunes, Sandra Regina Masetto. II. Weirich Neto, Pedro Henrique. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Bioenergia. IV. T.

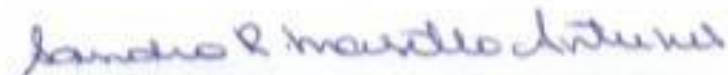
CDD: 665.3

TERMO DE APROVAÇÃO

DANIEL SENA MARINS

"CATALISADORES DE ARGILA BENTONÍTICA Na₃₅ PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-graduação em Bioenergia, área de concentração em Biocombustíveis, da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela banca examinadora abaixo assinada:



Prof.^a Dr.^a Sandra Regina Masetto Antunes - UEPG/Ponta Grossa



Prof.^a Dr.^a Adriana Scotton Antonio Chinelatto - UEPG/Ponta Grossa



Prof. Dr. Guilherme Arielo Rodrigues Maia - UNICENTRO/Guarapuava

Ponta Grossa, 04 de abril de 2018.

Dedico a Deus, meus pais, meu irmão,
amigos, meus professores orientadores
pelo auxílio, apoio e amizade ao longo
desta etapa.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me dar oportunidade de me tornar mestre em Bioenergia.

Ao meu pai Valmir e meu irmão Robson que me ajudaram nas difíceis situações. A minha mãe Margarete (*in memorian*) como fonte de motivação e inspiração para conclusão desta dissertação.

Aos meus colegas Anelize, Bruna, Luis, Maghnom e Eduardo pelo companheirismo durante as viagens e na realização das disciplinas e trabalho em laboratório. Em geral, os integrantes do Laboratório de Química do Estado Sólido e do Laboratório de Análises de Combustíveis e Biocombustíveis por serem os melhores.

Aos professores da Pós-graduação em Bioenergia Dr. Pedro Henrique Weirich Neto, Dr. Luís Cláudio Garcia, Dr. Éder Carlos Ferreira de Souza que colaboraram para este trabalho, e, especialmente as Professoras. Dra. Sandra Regina M. Antunes e Dra. Maria Elena Payret Arrúa que me orientaram durante e antes de fazer parte do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia.

Ao Dr. Edson Cezar Grzebielucka pela colaboração no decorrer das pesquisas e análises, contribuindo com resoluções de problemas e sugestões para melhoramento deste trabalho.

Ao Msc. Alan Gabriel Adamczewski pela ajuda em laboratório na etapa inicial deste trabalho.

À CAPES pelo auxílio financeiro, ao C-LABMU pelas análises neste rol deste trabalho, a Acil e Weber Ltda pelas análises de BET e ao Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear/UEM.

**Seja você quem for, seja qual for a posição social que
você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa,
tenha sempre como meta muita força, muita
determinação e sempre faça tudo com muito amor e
com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De
alguma maneira você chega lá.**

(Ayrton Senna)

RESUMO

Devido aos problemas energéticos e ambientais tem sido intensificada a busca de fontes alternativas e renováveis de energia. A biomassa, considerada uma fonte renovável de energia, pode ser utilizada na produção de biocombustíveis. O biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, por reação de transesterificação dos triacilglicerídeos, com metanol em presença de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo. Os catalisadores heterogêneos possuem algumas vantagens, tais como: fácil recuperação após reação de transesterificação, perspectiva para reutilização e redução de etapas de purificação. Porém, para uma elevada taxa de conversão necessita de uma maior temperatura e maior tempo reacional, em relação a catálise homogênea. Neste caso, vários catalisadores heterogêneos têm sido investigados. Portanto, o objetivo deste trabalho foi realizar modificações químicas em bentonita Na35 (ativação ácida e pilarização) visando à sua utilização no processo de clarificação de óleos residuais e na produção de biodiesel. As amostras de argila natural e ativada, com ácido fosfórico e nítrico, foram caracterizadas por termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC), isothermas de N₂ adsorção/dessorção pelo modelo BET-BJH, microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG-EDS) e difração de raios X (DRX). Pela análise de DRX e MEV/FEG-EDS verificou-se que a ativação ácida ocasionou modificação estrutural na argila. O processo de ativação ácida da argila bentonita Na35 e a pilarização alteraram as suas propriedades estruturais resultando no aumento de volume de poros, elevação da área superficial específica modificação no tamanho dos poros e sítios ácidos. Posteriormente, estes catalisadores foram utilizados na obtenção de biodiesel por catálise heterogênea. O biodiesel obtido, caracterizado por RMN de ¹H, apresentou taxa de conversão em ésteres metílicos de ácidos graxos superior a 96,5%. Mostrando assim a eficiência dos catalisadores de bentonita Na35 pilarizadas na produção de biodiesel.

Palavras chave: ativação ácida, pilarização, sítios ácidos.

ABSTRACT

The search for alternative and renewable sources of energy has been intensified due to energy and environmental problems. Biomass is considered a renewable source of energy and can be used to produce biofuels. Biodiesel is a biofuel that can be made of vegetable oils, through the transesterification reaction of triacylglycerides with methanol in the presence of either a homogeneous or heterogeneous catalyst. Heterogeneous catalysts present some advantages, such as: easy recovery after the transesterification reaction, potential to reuse and reduction in the purification steps. However, for a high conversion rate, higher temperature and longer reaction time are required when compared to the homogeneous catalysis. For this reason, many heterogeneous catalysts have been investigated. Therefore, this study proposed the chemical modification of Na35 bentonite clay (acid activation and pillarization) aiming at using it in the processes of residual oil clarification and biodiesel production. Samples of natural and activated clays with nitric acid and phosphoric acid were characterized using thermogravimetric and differential scanning calorimetric (TG/DSC), isotherms of N₂ absorption/desorption and BET-BJH models, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The XRD and SEM analysis showed that the acid activation provoked structural changes in the clay. The process of acid activation of bentonite Na35 clay and pillarization altered its structural properties resulting in an increase in pore volume and acid sites, increasing the specific superficial area and pore size. Next, these catalysts were used to obtain biodiesel through heterogeneous catalysis. The biodiesel obtained was characterized through RMN ¹H and presented over 96.5% conversion rate in fatty acids methyl esters, showing the efficiency of pillared Na35 bentonite catalysts in the production of biodiesel.

Key words: acid activation, pillarization, acid sites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em fevereiro de 2018.....	21
Figura 2 -	Equação de uma reação de transesterificação.....	25
Figura 3 -	Equação da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.....	25
Figura 4 -	Representação de um éster metílico. Hidrogênios metílicos, derivados do álcool, em vermelho, hidrogênios alfa-carbônicos em verde.....	29
Figura 5 -	Mecanismo da reação de transesterificação via catálise homogênea (a) catálise básica (b) catálise ácida.....	30
Figura 6 -	Mecanismo de reação de transesterificação via catálise básica heterogênea. B representa o sítio básico de Lewis.....	32
Figura 7 -	Mecanismo de reação de transesterificação via catálise ácida heterogênea.....	32
Figura 8 -	Tipos e formas da isoterma de adsorção.....	33
Figura 9 -	Unidades estruturais dos minerais argilosos: tetraedro de SiO_4 , octaedro de AlO_6 , folha de tetraedros de Si e folha de octaedros de Al.....	37
Figura 10 -	Modelo de representação estrutural lamelar 1:1 e 2:1, estrutura de folha tetraédrica de SiO_4 e estrutura de folha octaédrica de Al_2O_3	37
Figura 11 -	Representação esquemática da estrutura cristalina idealizada de uma esmectita (2:1)	38
Figura 12 -	Representação de modificações estruturais de argila ácido-ativadas.....	39
Figura 13 -	Representação esquemática de argila 2:1 pilarizada.....	41
Figura 14 -	Fluxograma da metodologia utilizada na modificação de bentonita Na ⁺ (A) fluxograma de clarificação de óleo residual (B), e fluxograma de metodologia utilizada na produção de biodiesel (C)...	42
Figura 15 -	Espectro de ^{27}Al RMN de cloreto de alumínio (AlCl_3)	45
Figura 16 -	Reator de aço inoxidável.....	48

Figura 17 -	Aparelhagem da reação de transesterificação via catálise heterogênea.....	49
Figura 18 -	Difratograma de raios X da amostra de argila bentonita Na35.....	52
Figura 19 -	Espectro de FTIR para argila bentonita Na35.....	54
Figura 20 -	Espectro de ^{27}Al RMN de argila bentonita Na35.....	55
Figura 21 -	Imagens de micrografias para bentonita Na35. (A) Morfologia típica de argilominerais, (B) lamelas com formato de rosas ou roséolas.....	56
Figura 22 -	Análise elementar obtido por EDS para a argila bentonita Na35.....	56
Figura 23 -	Curvas TG/DTG/DSC de argila bentonita Na35.....	58
Figura 24 -	Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para amostra de Bentonita Na35.....	59
Figura 25 -	Difratogramas de raios X das amostras: (a) Aman94, (b) Aman92, (c) Aman64, (d) Aman62, (e) Aman34, (f) Aman32 e (g) bentonita Na35.....	60
Figura 26 -	Difratogramas de raios X das amostras: (a) Amaf34, (b) Amaf32 e (c) bentonita Na35.....	61
Figura 27 -	Espectro de FTIR das amostras de argila ativada com HNO_3 : (a) Aman94, (b) Aman92, (c) Aman64, (d) Aman62, (e) Aman34, (f) Aman32 e (g) bentonita Na35.....	62
Figura 28 -	Espectros de FTIR das amostras de argila ativada com H_3PO_4 : (a) Amaf34, (b) Amaf32 e (c) bentonita Na35.....	63
Figura 29 -	Espectros de ^{27}Al RMN da bentonita Na35 natural e modificadas com HNO_3 : a), entre 100ppm a -40ppm, b) entre 80ppm a 20ppm e c) 20ppm a -40ppm.....	64
Figura 30 -	Imagens de micrografia: (A) Aman32, (B) Aman34, (C) Aman62, (D) Aman64, (E) Aman92 e (F) Aman94.....	66
Figura 31 -	Imagem de micrografia de: (A) Amaf32 e (B) Amaf34.....	67
Figura 32 -	Curvas TG/DTG/DSC das amostras de bentonita ativada: (a) Aman32, (b) Aman34, (c) Aman62, (d) Aman64, (e) Aman92 e (f) Aman94.....	68
Figura 33 -	Curvas TG/DTG/DSC das amostras de bentonita ativada: (a) Amaf32 e (b) Amaf34.....	69

Figura 34 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para amostras: (a) Ama32, (b) Aman34, (c) Aman62, (d) Aman64, (e) Aman92 e (f) Aman94.....	70
Figura 35 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para amostras: (a) Amaf32 e (b) Amaf34	71
Figura 36 - Difrátogramas de raios X de amostras: a) Aman64Sn, b) Aman64Zn, c) Aman64 e d) bentonita Na35.....	75
Figura 37 - Espectros de FTIR das amostras: (a) Aman64Sn, (b) Aman64Zn, (c) Aman64 e (d) bentonita Na35.....	76
Figura 38 - Espectro de FTIR das amostras de bentonita natural, ativada (Aman64) e pilarizada (Aman64Sn e Aman64Zn)	77
Figura 39 - Imagens de micrografia para (A) Aman64Sn, (B) Aman64Zn, (C) Aman64 e (D) bentonita Na35.....	78
Figura 40 - Isotermas de adsorção de nitrogênio para amostras: (A) Aman64Sn e (B) Aman64Zn.....	79
Figura 41 - Espectro de ^1H RMN de óleo de soja comercial.....	82
Figura 42 - Espectro de ^1H RMN de BAman64.....	83
Figura 43 - Espectro de ^1H RMN de BAman64ZSn.....	83
Figura 44 - Espectro de ^1H RMN de BAman64Zn.....	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	Características de principais oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel.....	22
TABELA 2 -	Principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais.....	23
TABELA 3 -	Alguns parâmetros e especificações de conformidade e qualidade do biodiesel.....	27
TABELA 4 -	Produção mundial de bentonita.....	34
TABELA 5 -	Classificação dos principais argilominerais conforme determinação de sua carga na camada, fórmula unitária idealizada, grupo e sub-grupo.....	36
TABELA 6 -	Condições estabelecidas: tempo reacional e concentração dos ácidos.....	43
TABELA 7 -	Massa inicial das amostras analisadas por análise térmica (TG/DSC/DTG).....	46
TABELA 8 -	Identificação de fases presentes em argila bentonita Na35	53
TABELA 9 -	Composição elementar da argila bentonita Na35	57
TABELA 10 -	Cálculo do tamanho de cristalito (t) da amostra de bentonita Na35 e amostras ativadas utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1978)	60
TABELA 11 -	Área superficial específica, raio médio e volume de poros de argila Bentonita Na35 natural e modificada	71
TABELA 12 -	Coloração dos indicadores de Hammett em meio ácido e básico.....	72
TABELA 13 -	Análise qualitativa dos sítios de bentonita Na35 natural e ativadas.....	74
TABELA 14 -	Análise quantitativa de sítios ativos ácidos de argila Na35 natural e ativadas.....	74
TABELA 15 -	Cálculo do tamanho de cristalito (t) da amostra de bentonita Na35 e amostras pilarizadas utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1978)	75
TABELA 16 -	Composição elementar de amostras Aman64Sn e Aman64Zn.....	78

TABELA 17 -	Área superficial específica, raio médio e volume de poros para Aman64Sn e Aman64Zn	80
TABELA 18 -	Análise qualitativa de sítios ácidos de bentonita Na35 pilarizadas.....	81
TABELA 19 -	Análise quantitativa de sítios ácidos de bentonita Na35 pilarizadas.....	81
TABELA 20 -	Acidez lixiviável de bentonita Na35 pilarizadas	81
TABELA 21 -	Conversão de ésteres para BAman64, BAman64Sn e BAman64Zn	84
TABELA 22 -	Índice de acidez, índice de iodo e teor de umidade de óleo vegetal residual e comercial.....	85
TABELA 23 -	Índice de acidez de óleo residual e clarificado.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B100	Biodiesel 100%
B8	Diesel com adição de biodiesel em 8% (v/v)
BET	Brunauer, Emmet e Teller
BJH	Brunauer, Joyner e Halenda
CG	Cromatografia Gasosa
C-Labmu	Complexo de laboratórios multiusuários
DOU	Diário oficial da união
DPMAS	<i>Magiar Magical Angle Spinning</i>
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Termogravimetria derivada
EC	Eletroforese Capilar
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
MME	Ministério de Minas e Energia
RMN	Ressonância magnética nuclear
t	Tamanho de cristalito
TG	Termogravimetria
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1	BIODIESEL.....	20
3.2	MATÉRIAS-PRIMAS PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL.....	21
3.2.1	Óleos vegetais.....	22
3.2.2	Óleos Residuais.....	24
3.3	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL	24
3.4	PARÂMETROS DE QUALIDADE DE BIODIESEL.....	26
3.5	CATALISADORES.....	29
3.5.1	Catálise homogênea.....	30
3.5.2	Catálise heterogênea.....	31
3.6	ARGILA BENTONITA.....	34
3.6.1	Classificação de argilas e estrutura da montmorillonita.....	35
3.6.1.1	<i>Ativação ácida.....</i>	<i>39</i>
3.6.1.2	<i>Pilarização de argilas.....</i>	<i>40</i>
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	42
4.1	ARGILA BENTONITA Na35.....	42
4.1.1	Ativação ácida de argila bentonita Na35.....	43
4.1.2	Pilarização de argila bentonita Na35 após ativação ácida.....	43
4.2	CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA NA35 NATURAL E MODIFICADA.....	44
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	44
4.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier.....	44
4.2.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ²⁷ Al.....	45

4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	46
4.2.5	Análise térmica (TG/DSC/DTG)	46
4.2.6	Área superficial específica, raio médio e volume de poros por método de BET	46
4.2.7	Análise de sítios ácidos.....	47
4.2.7.1	<i>Análise qualitativa de sítios ácidos.....</i>	47
4.2.7.2	<i>Análise quantitativa de sítios ácidos.....</i>	47
4.3	OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA.....	48
4.4	CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL.....	49
4.4.1	Índice de acidez.....	49
4.4.2	Índice de iodo.....	50
4.4.3	Teor de umidade.....	50
4.5	CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL.....	50
4.6	TAXA DE CONVERSÃO DE ÉSTERES POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1	CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA Na35.....	52
5.1.1	Difração de Raios X (DRX).....	52
5.1.2	Espectroscopia de absorção de na região do infravermelho com Transformada de Fourier.....	53
5.1.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al)	55
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	56
5.1.5	Análise térmica (TG/DSC/DTG)	57
5.1.6	Isotermas de adsorção com N_2	58
5.2	CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS MODIFICADAS.....	59
5.2.1	Difração de Raios X (DRX).....	59
5.2.2	Espectroscopia de absorção de na região do infravermelho com Transformada de Fourier.....	62
5.2.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al)	63
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	65

5.2.5	Análise térmica (TG/DSC/DTG)	67
5.2.6	Determinação de área superficial, volume e raio médio de poros.....	69
5.2.7	Análise de sítios ácidos.....	72
5.2.7.1	<i>Análise qualitativa de sítios ácidos da bentonita Na35.....</i>	72
5.2.7.2	<i>Análise quantitativa de sítios ácidos.....</i>	73
5.3	CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS NA35 PILARIZADAS.....	75
5.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	75
5.3.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier.....	76
5.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) com Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	77
5.3.4	Determinação de área superficial, volume e raio médio de poros por métodos de BET.....	79
5.3.5	Análise qualitativa e quantitativa de sítios ácidos.....	80
5.4	CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ¹ H.....	82
5.5.	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL.....	85
5.6	PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA.....	86
6	CONCLUSÃO.....	88
	REFERÊNCIAS.....	89
	ANEXO - Boletim técnico da Schumacher para bentonita Na35.....	97

1 INTRODUÇÃO

Devido aos problemas energéticos e ambientais tem sido intensificada a busca de fontes alternativas e renováveis de energia. A biomassa, considerada uma fonte renovável de energia, pode ser utilizada na produção de biocombustíveis. O biodiesel é um biocombustível que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, por reação de transesterificação dos triacilglicerídeos, com metanol ou etanol, na presença de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo. O processo de catálise homogênea é o mais consolidado, no qual os catalisadores mais utilizados são hidróxidos de sódio, hidróxido de potássio e alcóxidos. Este processo acaba gerando alguns resíduos como glicerina e restos de catalisador. Os catalisadores heterogêneos possuem algumas vantagens, tais como: fácil recuperação após reação de transesterificação, perspectiva para reutilização e redução de etapas de purificação. Porém, para uma elevada taxa de conversão necessita de uma maior temperatura e maior tempo reacional, em relação catálise homogênea. Neste sentido, vários catalisadores heterogêneos têm sido investigados, como por exemplo, óxidos inorgânicos simples e mistos. As bentonitas por possuírem estruturas mesoporosas, e área superficial específica relativamente alta, podem vir a ser uma alternativa na catálise heterogênea para produção de biodiesel.

As bentonitas, por ser encontradas de forma abundante na natureza, são muito utilizadas em diversas atividades indústrias, como por exemplo, na produção de argila branca, clarificação de óleos, remoção de contaminantes inorgânicos, entre outros (ZATTA; RAMOS; WYPYCH 2013; MORONTA, 2004). Entretanto, argilas minerais possuem uma baixa capacidade catalítica quando utilizadas em reações orgânicas. Porém, essa propriedade pode ser alterada através de processos como ativação ácida, intercalação e pilarização (ÖNAL; SARIKAYA, 2007; CAGLAR, et al., 2009).

No processo de intercalação ocorre a substituição de cátions (trocaáveis) por íons hidrônio e a retirada dos cátions das lamelas cristalinas permitindo que os grupos tetraédricos SiO_4 fiquem intactos. Esse processo pode ocasionar alteração na rede cristalina, aumento na área superficial específica e volume de poros. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com a capacidade de adsorção das argilas (CAGLAR, et al., 2009; XIE, et al. 2017).

Além do potencial uso em catálise heterogênea na produção de biodiesel, as argilas podem exercer função de pré-tratamento de óleos residuais. O

reaproveitamento do óleo residual de fritura como matéria-prima para produção de biodiesel, pode ser uma vantagem devido ao custo/benefício causado por descarte do mesmo ao meio ambiente (MELERO et al., 2013). Entretanto, para que ocorra este reaproveitamento é necessário um pré-tratamento do óleo.

Pelo exposto, neste trabalho foi realizada a modificação química (ativação ácida e pilarização) da argila bentonita Na35 visando à sua utilização no processo de produção de biodiesel e clarificação de óleos residuais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar argila bentonita Na35 modificada como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter argilas bentonitas Na35 ativada
- Caracterizar argilas bentonitas Na35 pilarizadas
- Utilizar argila bentonita Na35 modificada no processo de clarificação de óleos residuais
- Avaliar a eficiência das argilas bentoníticas ativadas e pilarizadas como catalisadores na reação de transesterificação de óleo de soja para produção de biodiesel
- Avaliar a eficiência de clarificação de óleo residual de fritura com argilas bentonitas modificadas

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

No Brasil, com o objetivo de introduzir o biodiesel na matriz energética, o mesmo vem sendo utilizado como biocombustível numa mistura biodiesel/diesel. Segundo a legislação brasileira, Lei nº 13.263/2016, essa mistura deve ser comercializada na composição 8% de biodiesel ao diesel, conhecida como B8. Espera-se que em 2019 a proporção aumente para 10%, B10 (ANP, 2018).

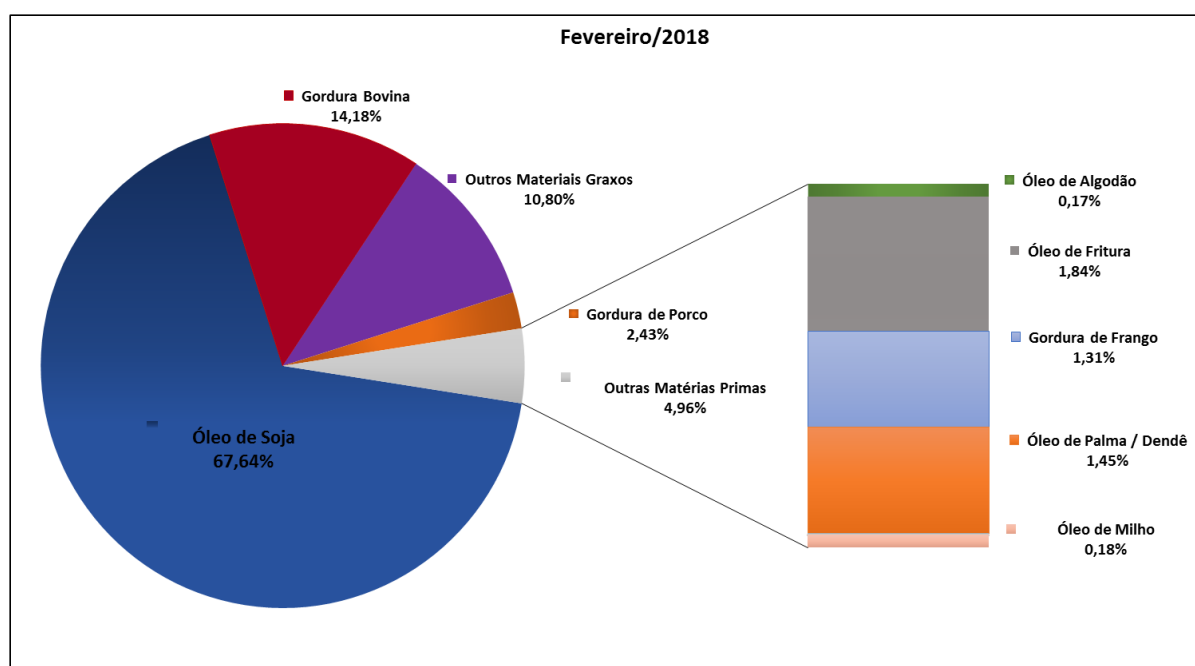
Conforme a ANP, o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis que pode ser produzido a partir de gorduras animais e espécies vegetais como soja, palma, girassol, babaçu, amendoim, mamona e pinhão-manso. O biodiesel é composto por misturas de ésteres monoalquílicos que pode ser produzido a partir de óleos vegetais, por reação de transesterificação dos triacilglicerídeos, com metanol ou etanol, na presença de um catalisador, homogêneo ou heterogêneo, gerando o biodiesel e glicerina (ANP, 2018). Além dessa reação, existem outros métodos de obtenção de biodiesel, como craqueamento termocatalítico, esterificação e hidrotratamento. Entretanto, a relação custo benefício destes métodos não é vantajosa quando comparado com a reação de transesterificação (MELONI et al., 2015; DABDOUB; BRONZEL, 2009; KNOTHE; RAZON, 2016).

Com relação ao processo de transesterificação, como citado anteriormente, o biodiesel pode ser produzido utilizando diferentes oleaginosas, gorduras animais e óleos residuais, porém altas concentrações de ácidos graxos livres presentes na matéria-prima podem afetar negativamente o rendimento da transesterificação. Catalisadores básicos (NaOH/KOH) reagindo com ácidos graxos em presença de água resultam na formação de sabão por meio da reação de saponificação. Neste caso, ocorre a necessidade de um pré-tratamento e/ou mudança no processo, como por exemplo, utilizar reação de esterificação (SILVA; NETO, 2013; ULLAH et al., 2016) ou a utilização de catalisadores heterogêneos apropriados para óleos com índice de acidez elevado.

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS PARA OBTENÇÃO DE BIODIESEL

O Brasil apresenta características primordiais e motivacionais para incrementar produção de biodiesel. O amplo território e tecnologia para plantio de diversas culturas oleaginosas, que leva a uma autossuficiência de matérias-primas são fatores que fazem do Brasil um dos países de maior produção e consumo deste biocombustível. Apesar das diversificadas espécies e variedades de plantas oleaginosas, todas elas necessitam de exatas condições climáticas para completar seu ciclo de cultura, tornando tais sementes oleaginosas mais acessíveis em comparação a outras (OLIVEIRA; COELHO, 2017). No Brasil em torno de 64% do biodiesel produzido é de óleo de soja (Figura 1). Em virtude do custo e benefício, o óleo de soja se tornou a matéria-prima mais viável e acessível para produção de biodiesel no território brasileiro.

Figura 1 - Perfil nacional de matérias-primas consumidas para produção de biodiesel em fevereiro de 2018.



Fonte: Boletim mensal do biodiesel/fevereiro 2018 (ANP, 2018).

Outras matérias-primas como gorduras animais, óleos e gorduras residuais também podem ser empregadas na produção de biodiesel. (OLIVEIRA; COELHO, 2017; GARCILASSO, 2014).

3.2.1 Óleos vegetais

Cada espécie oleaginosa contém diferentes características como teor de óleo e rendimento, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Características de principais oleaginosas utilizadas na produção de biodiesel.

Espécie	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Estimativa de colheita (Meses)	Rendimento (t óleo ha ⁻¹)
Dendê	Amêndoa	22	12	3,0 - 6,0
Coco	Fruto	55-60	12	1,3 - 1,9
Babaçu	Amêndoa	66	12	0,1 - 0,3
Girassol	Grão	38-48	3	0,5 - 1,9
Canola	Grão	40-48	3	0,5 - 0,9
Mamona	Grão	45-50	3	0,5 - 0,9
Amendoim	Grão	40-43	3	0,6 - 0,8
Soja	Grão	18	3	0,2 - 0,4
Algodão	Grão	15	3	0,1 - 0,2

Fonte: (SILVA; FREITAS, 2008)

Óleos vegetais apresentam como principal constituinte o triacilglicerídeo (óleos vegetais aproximadamente $\geq 95\%$), do qual é composto de três cadeias de ácidos graxos interligada a um glicerol (MORETTO; FEET, 1998).

Os ácidos graxos são os componentes do óleo que dão sua diversidade química. A variabilidade da composição dos mesmos enquanto ligadas nas moléculas de glicerol é que garantem as propriedades físico-químicas do óleo, sendo esta composição variável de acordo com a procedência do óleo, como mostrado na Tabela 2 (GHARBY et al., 2014).

A Tabela 2 apresenta os principais ácidos graxos encontrados em óleos e gorduras.

Tabela 2 – Principais ácidos graxos presentes em óleos vegetais.

Nomenclatura	Fórmula	Simbologia
Ácido Octanóico	$C_8H_{16}O_2$	C8:0
Ácido Decanóico	$C_{10}H_{20}O_2$	C10:0
Ácido Láurico	$C_{12}H_{24}O_2$	C12:0
Ácido Mirístico	$C_{14}H_{28}O_2$	C14:0
Ácido Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	C16:0
Ácido Palmitoléico	$C_{16}H_{30}O_2$	C16:1
Ácido Esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	C18:0
Ácido Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	C18:1
Ácido Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:2
Ácido Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	C18:3
Ácido Aracídico	$C_{20}H_{40}O_2$	C20:0
Ácido Beénico	$C_{22}H_{44}O_2$	C22:0
Ácido Erúcico	$C_{22}H_{42}O_2$	C22:1
Ácido Lignocérico	$C_{24}H_{48}O_2$	C24:1
Ácido Undecílico	$C_{11}H_{22}O_2$	C11:0
Ácido Tridecanóico	$C_{13}H_{26}O_2$	C13:0
Ácido Margárico	$C_{17}H_{34}O_2$	C17:0
Ácido Elaídico	$C_{18}H_{34}O_2$	C18:1
Ácido Linoeláico	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:3
Ácido Eicosenóico	$C_{20}H_{38}O_2$	C20:1
Ácido Eicosadienóico	$C_{20}H_{36}O_2$	C20:2
Ácido Araquidônico	$C_{20}H_{32}O_2$	C20:4
Ácido Docosadienóico	$C_{22}H_{40}O_2$	C22:2

Fonte: (ASHWATH, 2010)

A análise do perfil de ácidos graxos de um dado óleo vegetal é realizada através de métodos cromatográficos, após a derivação dos mesmos para ésteres metílicos, similar à transesterificação para biodiesel (HARTMAN; LAGO, 1973). A composição e as diferentes estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes (tamanho, quantidade e posições de insaturações) e/ou a presença de contaminantes, são fatores que determinam a qualidade do óleo, consequentemente, do biodiesel (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009; ALPTEKIN; CANAKCI; SANLI, 2014). Várias análises podem ser realizadas para a determinação dos parâmetros de qualidade do óleo vegetal, entre elas destacam-se: análise de perfil de ácidos graxos, massa específica, viscosidade, teor de umidade, estabilidade à oxidação, teor de fósforo, entre outras.

3.2.2 Óleos residuais

Triacilglicerídeos de óleos residuais oriundos da fritura de alimentos e gorduras animais residuais também podem ser utilizados na produção de biodiesel. O interesse por esses resíduos na produção de biodiesel se deve aos problemas ambientais que o descarte incorreto do mesmo provoca. Entretanto, além das impurezas uma das principais características desse óleo é o elevado índice de acidez. Os fatores responsáveis por esse alto valor são as alterações físico-químicas que ocorrem nestes óleos e gorduras quando submetidos em processo de fritura de alimentos, como a formação de ácidos graxos livres que causam reações de oxidação de hidrólise e a polimerização do triacilglicerol (FREIRE; MANCINI-FILHO; FERREIRA, 2013; DAMY; JORGE, 2003). Essa degradação e deterioração do óleo modificam as estruturas químicas prejudicando o rendimento de conversões de ésteres de alquila e favorecendo a formação de sabão no processo de produção de biodiesel. (DAMY; JORGE, 2003; DABDOUB; BROZEL, 2009). Portanto, para que ocorra este aproveitamento é essencial efetuar um pré-tratamento no óleo residual. Um dos processos utilizados é o da clarificação (PATRÍCIO; HOTZA; JÚNIOR, 2014).

O processo de clarificação em óleos residuais consiste na remoção de corantes e outras substâncias, e na decomposição de hidroperóxidos presentes no óleo, os quais influenciam na reação de transesterificação de produção de biodiesel. A clarificação consiste na adsorção química e física dos materiais indesejáveis. Os corantes interagem com centros quimicamente ativos presentes na superfície dos agentes clarificantes (BOCKISCH; 1998; ZSCHAU, 2001). Os agentes clarificantes mais utilizados são as “terras clarificantes” e as argilas (ZSCHAU, 2001; KUULUVAINEN et al., 2015).

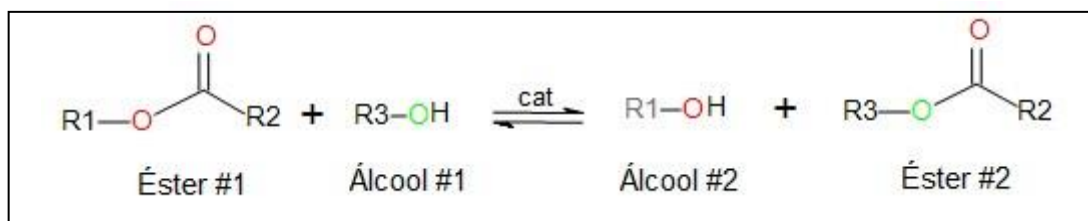
3.3 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE BIODIESEL

Existem diversos métodos de obtenção de biodiesel, como por exemplo, transesterificação, craqueamento, esterificação, pirólise, entre outros (ARANSIOLA et al., 2014; SUAREZ et al., 2009).

A transesterificação, também chamada de alcoólise, é um tipo clássico de reação orgânica em que um éster é transformado em outro pela troca de uma porção alcoxi. Esta reação é largamente utilizada para obter biodiesel, tanto em escala

laboratorial quanto industrial. Trata-se de uma reação em equilíbrio que, ocorre naturalmente com a adição dos reagentes, entretanto, para obter um melhor rendimento é necessária a utilização de catalisadores (OTERA, 1993). A Figura 2 mostra a equação da reação de transesterificação.

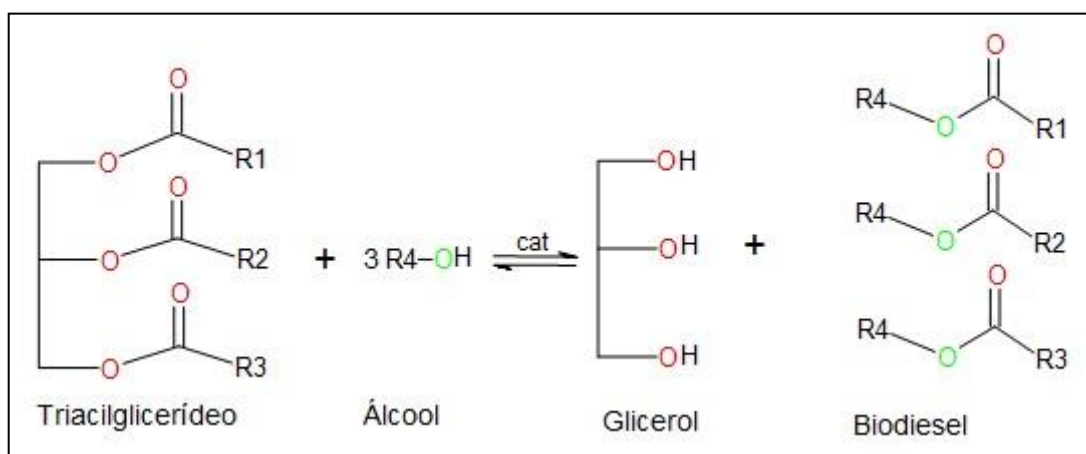
Figura 2 - Equação de uma reação de transesterificação.



Fonte: autor.

Na obtenção de biodiesel através da transesterificação ocorre a transformação de um triacilglicerídeo, tri-éster, em três equivalentes de outro éster alquílico. A Figura 3 mostra a equação da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.

Figura 3 - Equação da reação de transesterificação de um triacilglicerídeo.



O metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados neste processo, todavia, as indústrias utilizem apenas o etanol.

Os catalisadores utilizados para a produção de biodiesel, destacam-se catalisadores homogêneos, básicos e ácidos. Na indústria os catalisadores mais utilizados são os alcalinos, especialmente bases fortes como hidróxido de sódio ou potássio e os alcóxidos (CLEMENTE et al, 2009).

A utilização da catalise básica não é recomendada para situações onde a matéria-prima possua um elevado índice de acidez, pois a presença de ácidos graxos livres acarreta na formação de sabão pelo consumo do catalisador (HAAS; FOGLIA, 2006).

Outro método para produzir biodiesel é utilizando catalisadores homogêneos ácidos. A reação em si não é mais uma transesterificação, e sim uma esterificação. Este método requer condições mais severas de temperatura de reação, além de equipamentos resistentes à corrosão ácida, no caso da produção industrial de biodiesel, tornando seu uso mais restrito (HAAS; FOGLIA, 2006). O biodiesel pode ser produzido também por catálise heterogênea. Usualmente, empregam-se sítios ativos de sólidos para catalisar a reação de transesterificação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Um outro tipo de catálise é a enzimática, que normalmente é realizada pela ação da enzima lipase (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001). Dalla Rosa, Oliveira e Vladimir Oliveira (2008) comentam a eficiência deste tipo de catalise ressaltando o elevado custo, um dos fatores que a inviabilizam em grande escala.

O produto dessas reações, citadas nas Figuras 2 e 3, independentemente do método escolhido, nem sempre pode ser classificado como biodiesel. Para tal, é necessário seguir os parâmetros estipulados pela legislação vigente, garantindo assim um controle de qualidade na produção, transporte e armazenamento do combustível.

3.4 PARÂMETROS DE QUALIDADE DE BIODIESEL

Os parâmetros de qualidade do biodiesel influenciam diretamente no desempenho de motores e geradores. Para o adequado funcionamento desses e do controle ambiental a ANP estabeleceu legislações específicas que regulam a qualidade do biodiesel produzido em território brasileiro e a percentagem do mesmo ao diesel. No Brasil o biodiesel utilizado é o B10 (10% de biodiesel no diesel).

Nos Estados Unidos e na Europa, os parâmetros de qualidade são estabelecidos pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de Normalização (*Comité Européen de Normalisation* - CEN), respectivamente (ANP, 2018; LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Na Tabela 3 são apresentados os parâmetros de conformidade para comercialização de biodiesel.

Tabela 3 – Alguns parâmetros e especificações de conformidade e qualidade do biodiesel.

Característica	Unidade	Método		
		ANP 07/2008	ASTM D6751	EN 14214
Aspecto		LII	-	-
Massa Específica*	Kg m ⁻³	850-900 a 20°C	-	860-900 a 15°C
Viscosidade Cinemática*	mm ² s ⁻¹	3,0-6,0	1,9-6,0	3,5-50
Teor de Água	% volume	-	0,05	-
Contaminação Total	mg kg ⁻¹	24	-	24
Ponto de Fulgor*	°C	100	130	120
Teor de Éster	% massa	96,5	-	96,5
Cinzas Sulfatadas*	% massa	0,02	-	0,02
Enxofre Total*	mg kg ⁻¹	50	15	10
Sódio + Potássio	mg kg ⁻¹	5	-	5
Cálcio + Magnésio	mg kg ⁻¹	5	-	5
Fósforo	mg kg ⁻¹	10	10	10
Corrosividade ao Cobre	-	1	3	1
Número Cetano	-	-	47min	51min
Ponto de Entupimento ao Frio*	°C	19	#	-
Ponto de Fluidez	°C	-	#	-
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerol Livre	% massa	0,2	0,2	0,2
Glicerol Total	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoacilglicerol	% massa	-	-	0,8 max
Diacilglicerol	% massa	-	-	0,2 max
Triacilglicerol	% massa	-	-	0,2 max
Metanol/Etanol	% massa	0,2	-	0,2
Índice de Iodo	g I ₂ /100 g	-	-	120 max
Estabilidade a Oxidação	h	8	-	6

*Parâmetros típicos de normatização do diesel mineral #Valor estabelecido por região.

Fonte: Adaptado de ANP (2018) e Lôbo, Ferreira e Cruz (2009).

A ANP estabelece, além dos valores limites dos padrões de qualidade (Tabela 3), os métodos físico-químicos aceitáveis para a determinação dos parâmetros. Alguns dos métodos são típicos de normatização do diesel mineral devido a semelhança de características químicas.

Atadashi, Aroua e Aziz (2010) destacam que as análises de glicerol livre e total, triacilglicerol, número de cetano, oxidação, corrosividade, índice de acidez, viscosidade, massa específica e teor de éster são as propriedades mais relevantes correlacionadas na qualidade do biodiesel.

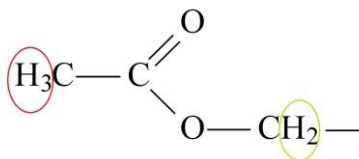
A massa específica e a viscosidade cinemática são propriedades relacionadas diretamente com a estrutura molecular presente no biodiesel. Sua análise é empregada para evitar adulterações do produto. Por exemplo, uma viscosidade excessiva pode acarretar em problemas semelhantes aos da utilização de óleo vegetal como combustível, combustão ineficiente causando problemas no motor (FUKUDA et al, 2001).

Outra propriedade de interesse é o teor de água, tanto para o óleo vegetal quanto para o biodiesel. No caso do óleo vegetal, a presença de água influenciará diretamente no rendimento da reação de transesterificação, devido ao consumo dos reagentes pela reação de saponificação. No caso do biodiesel, a presença de água acarretará em reações de hidrólise, degradando periodicamente a qualidade do produto, sendo a análise de vital importância para garantir um bom armazenamento (LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009).

Segundo a ANP, para que o biocombustível seja de fato definido como biodiesel é necessário que o mesmo apresente um teor de ésteres, no mínimo, de 96,5%. A análise recomendada pela resolução é através da cromatografia gasosa com um detector de ionização de chamas (CG-DIC) (MARQUES et al., 2010).

Um método alternativo para a determinação da taxa de conversão foi proposto por Gelbard et al., (1995). Os autores propuseram a utilização de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) para a determinação do teor de éster em biodiesel. Na metodologia é utilizada a área dos hidrogênios metílicos do grupamento metoxila ($\text{CH}_3\text{OCO}-$) e a área dos hidrogênios metilênicos alfa-carbonílicos ($-\text{OCOCH}_2-$), conforme a Figura 4 exemplifica. É possível estimar a taxa de conversão da reação de transesterificação com a razão das respectivas áreas e multiplicar por um fator de 2/3, representando a multiplicidade dos hidrogênios.

Figura 4 - Representação de um éster metílico. Hidrogênios metílicos, derivados do álcool, em vermelho, hidrogênios alfa-carbônicos em verde.



Fonte: autor.

Um outro parâmetro de qualidade interessante é a estabilidade oxidativa. O valor estipulado pela ANP para o mesmo depende da percentagem de biodiesel que é adicionada ao diesel de petróleo. Assim sendo, quando se trata de B7 ou menor percentagem como B6, o tempo de indução do biodiesel tem de ser no mínimo de 6 horas (EN 14214), entretanto quando temos valores como o do B8 ou superiores o tempo de indução estipulado pela norma é de 8 horas (ANP 07/2008).

3.5 CATALISADORES

Catalisadores são substâncias capazes de induzir alterações da velocidade em reações químicas, objetivando melhores rendimentos de conversões. Existem inúmeras variedades de catalisadores, naturais e sintéticos, homogêneos e heterogêneos, ácidos e alcalinos, orgânicos e inorgânicos, sólidos e líquidos. Para empregar catalisadores em reações químicas, é necessário estabelecer condições tais como pressão, temperatura e até vácuo para atingir melhores eficiências de formação de produtos desejáveis (GEORGOGIANNI et al., 2009).

Segundo Ciola (1981), as propriedades fundamentais dos catalisadores são as listadas a seguir:

- O catalisador não muda a composição de equilíbrio nem o valor da constante de equilíbrio,
- O catalisador é específico para uma determinada reação,
- Um catalisador não tem relação estequiométrica com os produtos,
- O catalisador diminui a energia de ativação da reação, - O grau de aceleração é função da concentração.

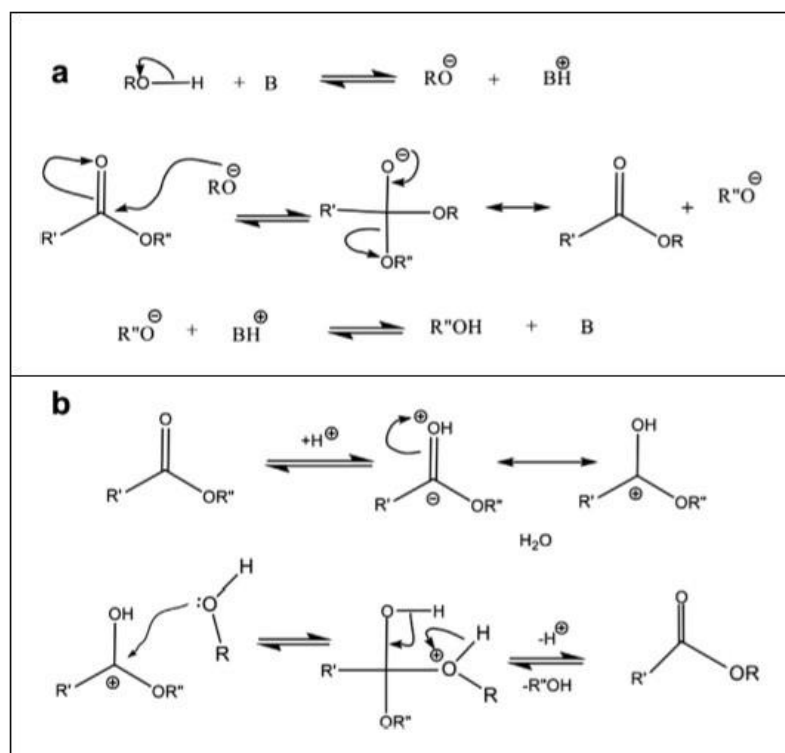
Entre as reações que necessitam de catalisadores para melhores taxas de conversão encontram-se as reações de esterificação e transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais para produção de biodiesel (HE; WANG; ZHU, 2007).

3.5.1 Catálise homogênea

A catálise pode ser classificada como: homogênea, heterogênea, biocatálise e organocatálise (YURYEV; LESLIE, 2010).

Industrialmente, no Brasil utiliza-se catálise homogênea na produção de biodiesel. Os catalisadores homogêneos ácidos mais utilizados geralmente são os ácidos inorgânicos (sulfúrico, clorídrico, nítrico e fosfórico). A catálise homogênea básica geralmente utiliza hidróxidos de metais alcalinos, carbonatos e alcóxidos. (ARANSIOLA et al., 2014). A Figura 5 mostra o mecanismo de catálise em meio básico (a) ou meio ácido (b).

Figura 5 - Mecanismo da reação de transesterificação via catálise homogênea (a) catálise básica (b) catálise ácida.



Fonte: (ARANSIOLA et al., 2014)

3.5.2 Catálise heterogênea

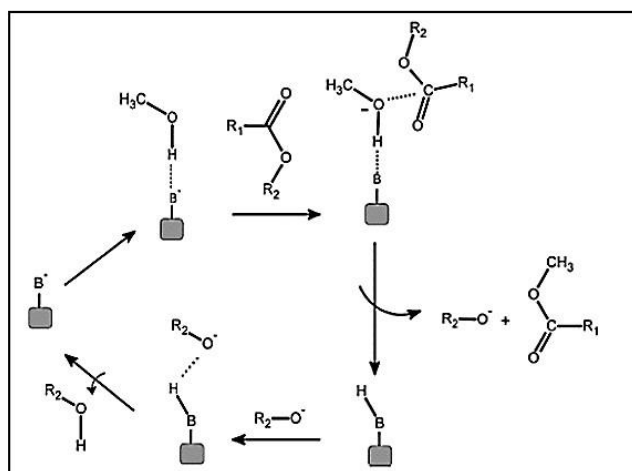
A atividade do catalisador é uma medida do seu efeito na velocidade de uma dada reação. Na catálise heterogênea, onde o catalisador está numa fase diferente do reagente, a reação química ocorre na interface entre as fases (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). No caso de catalisadores sólidos a superfície que forma a interface com o reagente não é uniforme, e as reações ocorrem em locais específicos, denominados sítios ativos. Esses tipos de catalisadores possuem a capacidade de adsorver moléculas de gases ou líquidos sobre suas superfícies (REED; HARRIS; WANNENMACHER, 2009). Portanto, o desempenho de conversão destes catalisadores, está relacionado com a área superficial específica, diâmetro médio e distribuição do tamanho de poro, e natureza dos sítios ativos.

A escolha do catalisador sólido para uma determinada reação também está relacionada com a estabilidade e a regenerabilidade do mesmo, ou seja, a vida útil. Outros fatores também devem ser levados em consideração em processos industriais, tais como propriedades mecânicas e térmicas dos catalisadores. Geralmente, nesses processos utiliza-se reatores de leito fixo (interação sólido-gás) ou reatores com agitação (interação sólido - líquido). No caso de reatores com agitação, comumente conhecidos como reatores agitados, o catalisador deve ser microparticulado (75µm a 200µm) para manter em suspensão o líquido e posteriormente filtração (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Vários catalisadores heterogêneos vêm sendo pesquisados para utilização na reação de obtenção de biodiesel (SERIO et al. 2007; ANTUNES et al, 2008; DABDOUB; BRONZEL, 2009), como por exemplo, CaTiO_3 , CaMnO_3 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, zeólitas, hidrotalcitas, argilas modificadas, entre outros (SILVA et al., 2002; JIN; ZHANG; LI, 2002; CORDEIRO et al., 2011). O uso desses catalisadores permite a simplificação do processo de produção, uma vez que o catalisador pode ser separado dos produtos da reação por processos simples, considerando que este catalisador recuperado pode ser usado mais uma vez, reduzindo os passos de separação dos produtos e os custos de produção (CORDEIRO, et al., 2011; SEMWA, et al. 2011). Entretanto, um dos problemas em relação à substituição de catalisadores homogêneos pelos heterogêneos está nas condições de reação, além do grau de conversão.

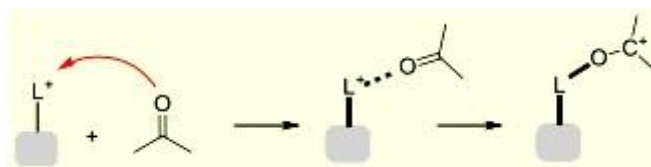
Nas Figuras 6 e 7 estão apresentados o mecanismo de reação de transesterificação via catálise básica a e via catálise ácida heterogênea, proposto por Cordeiro, et al. (2011) e Ramos et al., (2011).

Figura 6- Mecanismo de reação de transesterificação via catálise básica heterogênea. B representa o sítio básico de Lewis.



Fonte: (CORDEIRO et al., 2011).

Figura 7– Mecanismo de reação de transesterificação via catálise ácida heterogênea.



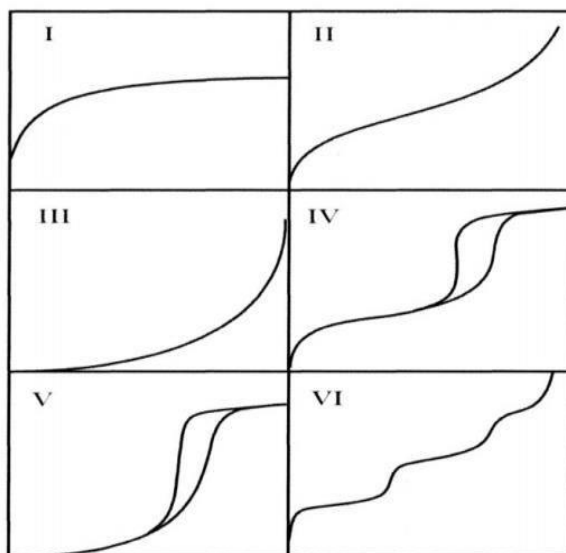
Fonte: (RAMOS et al., 2011).

Quando a catálise heterogênea é ácida (Figura 7) a carbonila dos triésteres de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador. Esta interação ácidobase de Lewis ocorre entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico e o sítio ácido L^+ presente na estrutura do catalisador. Isto aumenta a eletrofilicidade do carbono carbonílico potencializando o ataque nucleofílico do álcool na reação de transesterificação (RAMOS et al., 2011).

Como a catálise heterogênea é um fenômeno de superfície, o conhecimento da área superficial específica, volume, forma, tamanho e distribuição de poros é importante na resposta catalítica efetiva na reação. Portanto, torna-se necessária a avaliação das propriedades texturais dos catalisadores. Um dos métodos de caracterização textural do catalisador se baseia na análise das isotermas de

adsorção/dessorção de N_2 do modelo BET e método BJH. A forma da isoterma revela a estrutura de poros do adsorvente e o processo de adsorção e dessorção (BRUNAUER et al., 1940; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). As isotermas de adsorção têm formas correspondentes a um dos seis tipos mostrados na Figura 8.

Figura 8 - Tipos e formas da isotermas de adsorção.



Fonte: (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Os estudos de isotermas e histereses de adsorção e dessorção determina a geometria porosa do sólido conforme a classificação empírica dos loops das isotermas dada pela IUPAC, onde as isotermas são classificadas do nível I até o VI e as histereses do no tipo H1, H2, H3 e H4. A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, cuja quantidade adsorvida tende a um valor máximo quando o eixo x (pressão - P/P_0) tende a 1,0. As isotermas do tipo IV e V podem ser associadas com as isotermas II e III, apresentando sólidos mesoporosos, dos quais as histereses são formadas conforme o formato dos poros através do fenômeno de condensação capilar. A isoterma do tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosos e representa uma adsorção multe camadas. O fenômeno da histerese nas isotermas de adsorção e dessorção física está associado à condensação capilar de estruturas mesoporosas. Desta maneira se observa que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, como indica na Figura 8 para as isotermas do tipo IV e V (CIOLA, 1987; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987; ALOTHMAN, 2012).

3.6 ARGILA BENTONITA

As argilas são constituídas por quantidade determinada de argilominerais dispostos em redes de tetraedros de SiO_4 e octaedros de AlO_6 e MgO_6 (principais unidades estruturais), os quais são classificados conforme sua estrutura físicoquímica e morfologia (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005). A bentonita é uma classe de argila pertencente ao grupo das esmectitas, derivadas de processos residuais decorrentes da modificação de tufos vulcânicos, exibindo como argilomineral predominante a montmorillonita e/ou demais argilominerais montmoriloníticos (MCCABE; ADAMS, 2013).

Conforme dados do *Mineral Commodity Summaries* – 2015, a produção mundial de bentonita no ano de 2014 foi de aproximadamente de 12.200.000 toneladas, apresentando acréscimo de 1,6% em relação a 2013. A Tabela 4 mostra os principais países produtores de bentonita no ano de 2013 e 2014.

Tabela 4 - Produção mundial de bentonita

Países	Produção (tonelada)	
	2013	2014
Brasil	403.351,0	405.351,0
Estados Unidos	4.350.000,0	4.660.000,0
Turquia	1.100.000,0	1.100.000,0
Grécia	1.000.000,0	1.000.000,0
México	618.000,0	620.000,0
Alemanha	375.000,0	350.000,0
Outros Países	3.360.000,0	3.935.000,0
Total	12.000.000,0	12.200.000,0

Fonte: Adaptado de Medeiros, (2016).

A produção bruta de bentonita no Brasil em 2014 foi em torno de 400.000 toneladas (3,4% da produção mundial), exibindo aumento de 0,4% em relação ao ano de 2013 sendo que 394.612 toneladas foram beneficiadas (MEDEIROS, 2016). No Brasil os principais estados produtores são: Paraíba (88,5%), São Paulo (7,3%), Bahia (3,9%) e o Paraná (0,2) (MME, 2008).

Existem diferentes tipos de bentonitas, tais como sódicas, cálcicas, líticas, entre outras. A variação entre elas é devido à sua composição iônica, pela presença de cátions trocáveis de Na^+ , Ca^{2+} e Li^+ refletindo em diferentes colorações no material (amarelada, avermelhada, esverdeada, azulada, roseada), capacidades expansíveis

e propriedades plásticas distintas (CARLSON, 2004). Os elementos detectados, em maiores proporções em sua composição, são oxigênio, silício, alumínio, ferro e magnésio, porém, pode haver elementos tais como, sódio, potássio, titânio, lítio e cálcio (DOS SANTOS, et al., 2002; MCCABE; ADAMS 2013).

A fórmula da bentonita pode ser representada por: $(E^{x+y}, E^{2x+y/2})[(Al^{3+}, Fe^{3+})_2y(Fe^{2+}, Mg^{2+})][Si_{4-x}Al_x]O_{10}(OH^-)_2.nH_2O$, onde “E” pode ser Na^+ ou K^+ e “ E^{2+} ” Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Esses cátions encontram-se na região interlamelar e são balanceados devido a carga negativa causada pela substituição de cátions de Si^{4+} por Al^{3+} na folha tetraédrica e Al^{3+} por Mg^{2+} na folha octaédrica, refletindo diretamente nas propriedades dos argilominerais interferindo na expansão, poder de adsorção e plasticidade (KARNLAND, 2010; LUCKHAM; ROSSI, 1999).

Bentonitas podem se expandir quando umedecidas. A propriedade de expansão de bentonitas é decorrente da energia de hidratação dos íons de sua estrutura lamelar. Quanto maior a energia de hidratação, menor é a energia compensada pela interação do material, afetando diretamente as lamelas causando maior adsorção na superfície de contato com a água. Portanto, a bentonita sódica apresenta maior capacidade de expansão (30-40 Å) quando comparada com bentonita cálcica, 10Å (CARLSON, 2004; SILVA, 2013).

3.6.1 Classificação de argilas e estrutura de montmorillonita

Os argilominerais são silicatos lamelares classificados de acordo com sua estrutura e morfologia. Predominantemente, os silicatos são constituídos por redes tetraédricas de SiO_4 e octaédricas de AlO_6 e MgO_6 (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005). Para classificação de argilominerais é de suma importância distinguir os agrupamentos entre as classes de argilominerais. A classificação também decorre conforme a determinação dos subgrupos referente as camadas 1:1 e 2:1 dos silicatos de estrutura lamelar (LUNA; SCHUCHARDT, 1999; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

A Tabela 5 mostra a classificação dos principais argilominerais relativo a determinação da classe de agrupamentos, família dos subgrupos, carga elétrica e fórmula unitária respectivamente.

Tabela 5 - Classificação dos principais argilominerais conforme determinação de sua carga na camada, fórmula unitária idealizada, grupo e subgrupo.

Classe: Argilas, grupo 2 e subgrupos:			
Nome	Grupo	Subgrupo	Carga/Fórmula Unitária
Pirofilita	Pirofilita Talco	Dioctaédrico	0,00
Talco		Trioctaédrico	
Montmorillonita	Esmectita	Dioctaédrico	0,25 - 0,60
Nontrolita		-	
Beidelita		-	
Hectorita		-	
Sauconita		-	
Saponita		-	
Vermiculita		Vermiculita	
Vermiculita	Trioctaédrico		
Moscovita	Mica	Dioctaédrico	1,00
Biotita		Trioctaédrico	

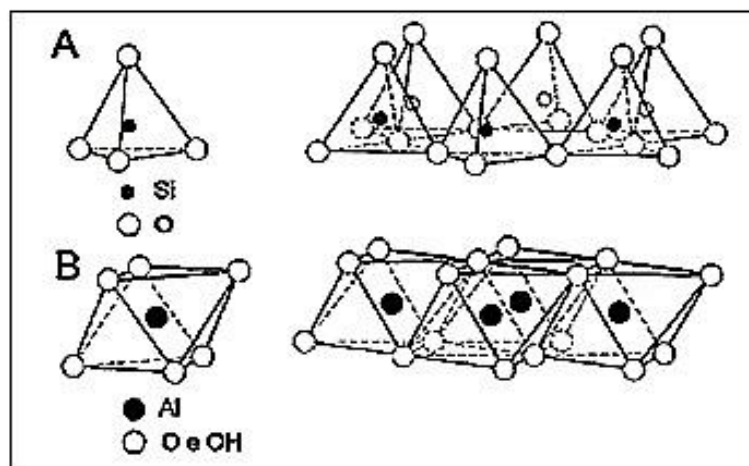
Fonte: (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

As camadas 1:1 e 2:1 correspondem ao número de tetraedros de SiO_4 e octaedros de AlO_6 , respectivamente, relativo ao empilhamento das folhas constituídas na cela estrutural cristalina do argilomineral. Duas folhas tetraédricas ligada com uma central octaédrica se obtêm uma lâmina de camada 2:1 (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2006).

Os grupos tetraédricos de SiO_4 de sua estrutura e os octaédricos de AlO_6 ou MgO_6 estão unidos entre si formando folhas ou lâminas contínuas. A folha tetraédrica é formada de hexágonos integrados por repartições de seis tetraedros unidos entre si, abrangendo em seus vértices oxigênios de valências livres, direcionados em sentidos únicos. Geralmente, ambas as folhas podem se unir quando as unidades octaédricas de hidróxidos metálicos que tenham as valências livres e de sentidos contrários, em relação a folha tetraédrica, originando a formação a lâmina 1:1 (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005).

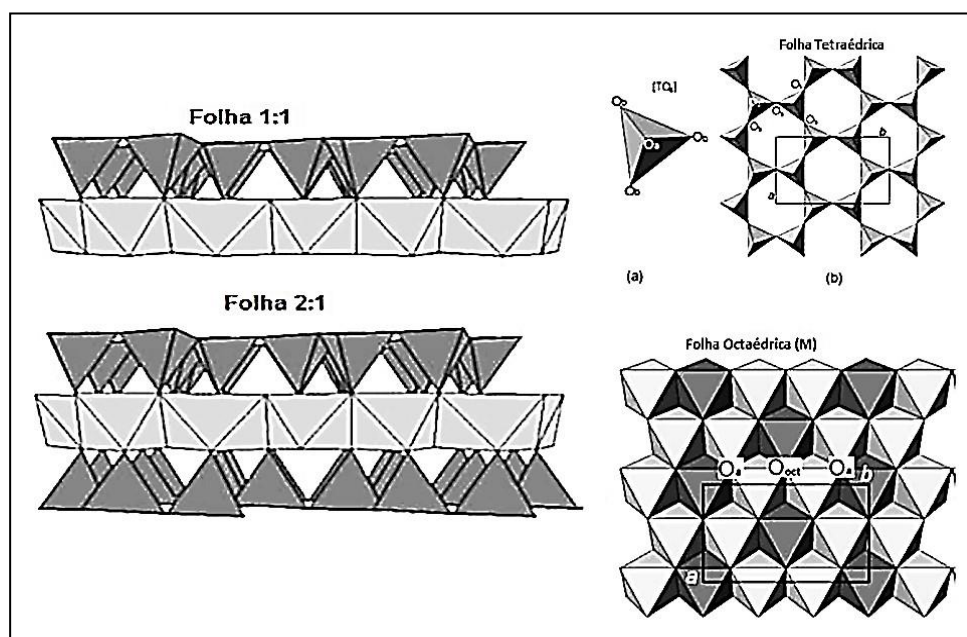
A Figura 9 ilustra as unidades estruturais dos argilominerais, demonstrando separadamente as moléculas que formam as folhas que compõem a estrutura das argilas. A Figura 10 ilustra a representação estrutural as folhas de camadas 1:1 e 2:1, e folhas de tetraédrica de SiO_4 e de folha octaédrica de Al_2O_3 .

Figura 9 - Unidades estruturais dos minerais argilosos: tetraedro de SiO_4 , octaedro de AlO_6 , folha de tetraedros de Si e folha de octaedros de Al.



Fonte: (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

Figura 10 – Modelo de representação estrutural lamelar 1:1 e 2:1, estrutura de folha tetraédrica de SiO_4 e estrutura de folha octaédrica de Al_2O_3 .

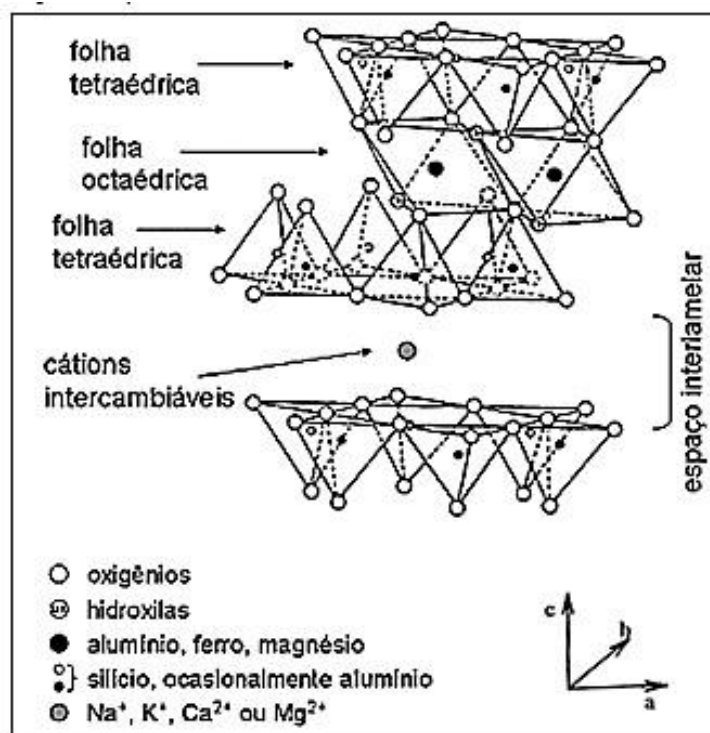


Fonte: (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

Os argilominerais lamelares do grupo esmectita (montmorillonita), da família dos argilominerais de camada 2:1, apresentam capacidade de expansão no espaço interlamelar (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009; BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2006; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). A esmectita mais utilizada para modificações, visando expansão interlamelar, é a montmorillonita cuja fórmula teórica

é $M_x^+(Si_8)^{IV}(Al_{4-x}Mg_x)^{VI}O_{20}(OH)_4$, onde “M⁺” é o cátion e “x” é a carga da lâmina ($0,6 < x < 1,2$) (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005). A capacidade de troca iônica nas montmorillonitas varia de 60 a 170 meq/100g de argila (MEDEIROS, 2016). A Figura 11 representa um modelo de estrutura de uma esmectita.

Figura 11 - Representação esquemática da estrutura cristalina idealizada de uma esmectita (2:1).



Fonte: Adaptação de Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, (2009).

Na Figura 11, se observam as duas folhas tetraédricas de SiO_4 e a folha central octaédrica de AlO_6 unidas entre si por oxigênios comuns as folhas, originando a lâmina 2:1. As lâminas crescem nas direções dos eixos “a” e “b”, e tendem a ser empilhadas em ordem ao longo do eixo “c” (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005).

As bentonitas, por ser encontradas de forma abundante na natureza e apresentar estrutura mesoporosa, são muito utilizadas em diversas atividades indústrias, como por exemplo, na produção de argila branca, clarificação de óleos, remoção de contaminantes inorgânicos, entre outros (ZATTA et al., 2012; MORONTA, 2004). Entretanto, argilas minerais possuem uma baixa capacidade catalítica quando utilizadas em reações orgânicas. Porém, essa propriedade pode ser alterada através de processos como ativação ácida, intercalação e pilarização (NASCIMENTO et al., 2015; ÖNAL; SARIKAYA, 2007).

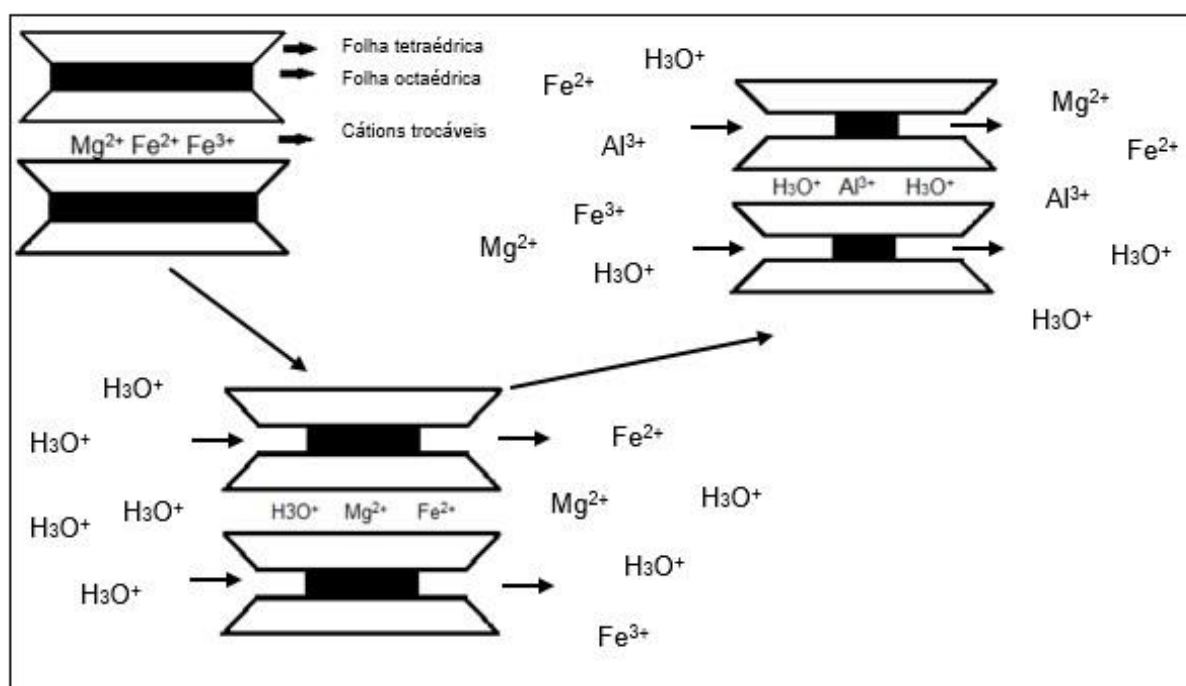
3.6.1.1 Ativação Ácida

A ativação ácida tem como finalidade a troca iônica de cátions presentes na região interlamelar (sódio, magnésio, potássio e cálcio) e no sítio octaédrico (ferro e alumínio) pelo íon hidroxônio, resultando na redução do teor dos cátions Mg^{2+} , Fe^{2+} e Al^{3+} . A substituição do alumínio octaédrico pelo íon hidroxônio, resulta na destruição parcial do argilomineral, tendo reflexos no aumento da porosidade e da área específica do material (BERTELLA et al., 2010; PATRICIO; HOTZA; JÚNIOR, 2014).

A modificação estrutural de um argilomineral por ativação ácida com ácidos inorgânicos pode ser dividida em duas etapas. Na primeira etapa ocorre uma substituição de cátions trocáveis por prótons. Na segunda etapa é o “nivelamento” de íons Al^{3+} , Mg^{2+} e $Fe^{2+/3+}$ das folhas octaédricas e tetraédricas, de tal maneira que grupos SiO_4 da camada tetraédrica permaneçam majoritariamente intacta (TOMIĆ et al., 2011). A substituição de íons Al^{3+} do sítio octaédrico por íons H^+ resulta na dissolução parcial de íons metálicos.

A Figura 12 apresenta as etapas de ativação e as modificações na estrutura da argila ao longo do tempo de ativação.

Figura 12 - Representação de modificações estruturais de argila ácido-ativadas.



Fonte: O autor.

O tratamento ácido tem a finalidade de aumentar a porosidade e sítios ácidos, contribuindo para um suporte catalítico efetivo, principalmente quando relacionado com a reação de transesterificação, devido a cinética das moléculas dos triacilglicerídeos, permitindo uma maior interação entre os sítios catalíticos gerados e as moléculas dos reagentes (RODRIGUES; PEREIRA; DIAZ, 2006). Bentonitas são tratadas com ácidos inorgânicos (HCl, HNO₃, H₂SO₄), para a remoção de possíveis impurezas e desse modo obter um material mais adsortivo (ÖNAL; SARIKAYA, 2007).

A ativação ácida altera a estrutura de um material bentonítico. As argilas ativadas são utilizadas como agentes clarificantes em indústrias de óleos vegetais, animais, vinhos, cervejas. O maior consumo do material é no processo de clarificação de óleos vegetais (FOLETTTO; PAZ; GÜNDEL, 2011). Ursu, et al. (2011) verificaram que o tratamento ácido de uma argila bentonita cálcica ocasionou um aumento expressivo da área superficial específica, quando utilizada a concentração de 8,0 mol L⁻¹ de HCl. Observaram também remoção de íons Mg, Fe, and Al da folha octaédrica da montmorillonita e alterações na cristalinidade e estabilidade térmica da argila ativada.

3.6.1.2 *Pilarização de argilas*

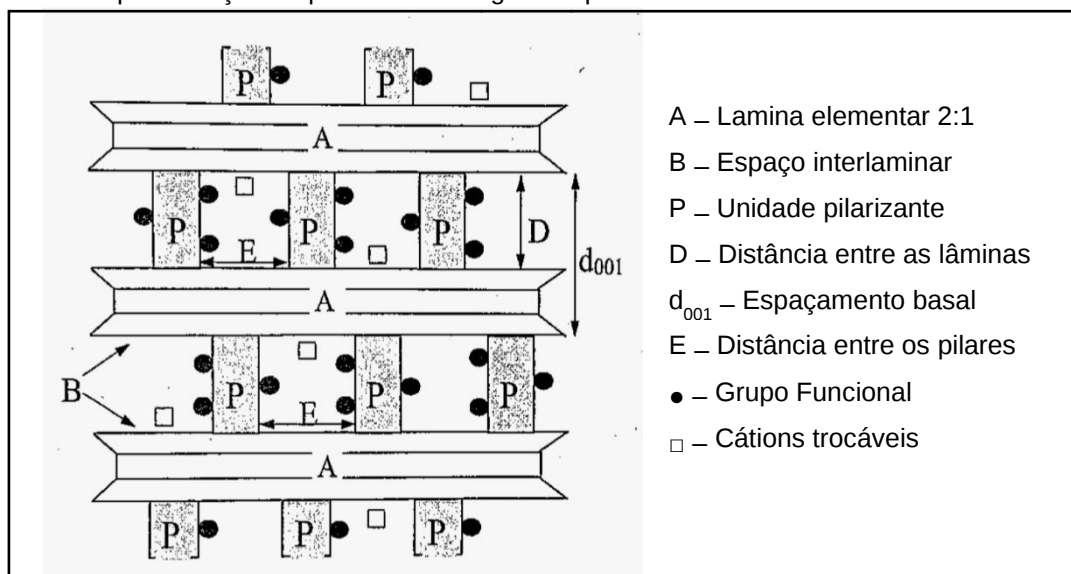
As argilas pilarizadas possuem porosidade permanente, isto é possível pela modificação química na qual são introduzidos compostos químicos que funcionam como suportes ou pilares moleculares entre as lamelas das argilas.

Um dos métodos de pilarização de argilas consiste na intercalação de agentes pilarizantes por troca iônica, seguida por um processo de calcinação. Nessa etapa se elimina a água presente nas lamelas produzindo microporosidade, que é uma característica das argilas pilarizadas. (LUNA; SCHUCHARDT, 1998).

Esse processo pode ocasionar alteração na rede cristalina, aumento na área superficial específica e volume de poros. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com a capacidade de adsorção das argilas (CAGLAR et al., 2009; XIE et al., 2017). Além disto, esse material modificado pode apresentar variação na estabilidade térmica. Os fatores que influenciam na pilarização das argilas são: (a) as propriedades naturais da argila; (b) solução oligomérica aplicada ao material; (c) a capacidade de troca catiônica e pilarização; e (d) tratamentos consecutivos imediatos (lavagem, secagem, etc) (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005).

A Figura 13 ilustra esquematicamente uma argila 2:1 pilarizada.

Figura 13 - Representação esquemática de argila 2:1 pilarizada.



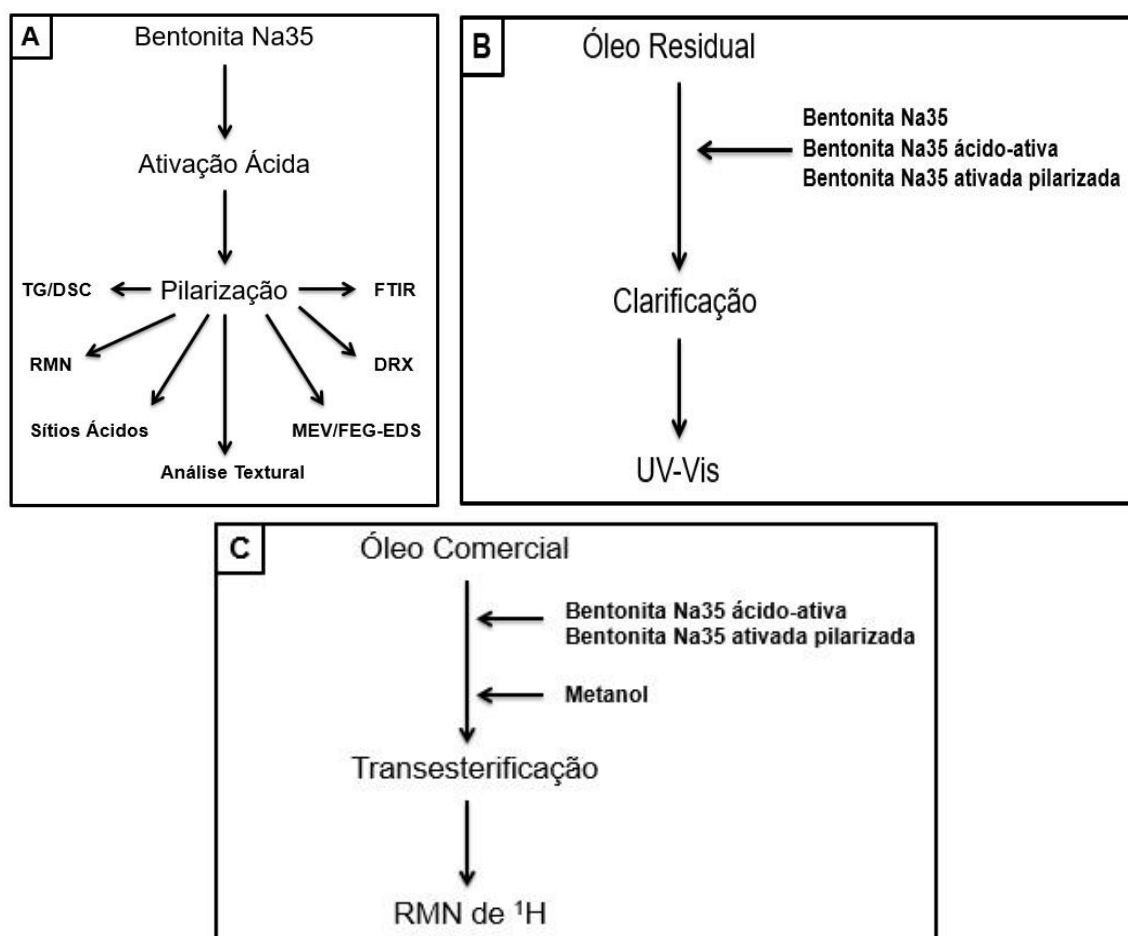
Fonte: (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005).

Na Figura 13 é possível notar a representação das lâminas elementares (folhas tetraédricas e octaédrica), representadas pela letra “A”, nos quais são sustentadas pelas unidades pilarizantes (P) mantendo determinadas longitudes (D) entre elas e o espaçamento basal (d_{001}). As unidades pilarizantes possuem grupos funcionais (●) e estão localizados no espaço interlaminar (B) juntamente com os cátions trocáveis residuais (□). Através das propriedades catalíticas dos grupos funcionais, os pilares apresentam distanciamento (E) entre os mesmos (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005).

4 MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia empregada neste trabalho se encontra esquematizada nas figuras 14A, 14B e 14C. A Figura 14A mostra um fluxograma do processo de obtenção e caracterização de bentonita Na35 ácido-ativada e pilarizada, a Figura 14B o processo de clarificação de óleos residuais e 14C obtenção do biodiesel.

Figura 14 – Fluxograma da metodologia utilizada na modificação de bentonita Na35 (A) fluxograma de clarificação de óleo residual (B), e fluxograma de metodologia utilizada na produção de biodiesel (C).



Fonte: O autor.

4.1 ARGILA BENTONITA Na35

A argila bentonita Na35 utilizada neste trabalho foi concedida pela empresa Schumacher Insumos, de Novo Hamburgo – RS.

4.1.1 Ativação ácida de argila bentonita Na35

A bentonita Na35 natural foi ativada empregando ácidos inorgânicos HNO_3 (Reatec P.A., dosagem de 65%) e H_3PO_4 (Synth P.A., dosagem de 85%), em diferentes concentrações e tempos reacionais. A reação foi realizada em balão de fundo chato acoplado ao condensador de refluxo, em banho de óleo com agitação constante, temperatura de $90^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (BERTELLA et al., 2010). Para os ensaios de preparação das amostras foi utilizada uma razão argila:ácido de 1:10 (massa/volume).

As amostras foram separadas da solução ácida através da centrífuga HITACHI – Himac CR21GII em rotação de 5000 rpm por 10 minutos em temperatura de 4°C , e lavada com água deionizada até pH 5,0 e seca em estufa a 80°C por 12 horas. Antes do armazenamento foi passada em peneira metálica de 80 Mesh.

As condições estabelecidas para realizar os tratamentos ácidos em argila bentonita Na35 estão mostradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições estabelecidas: tempo reacional e concentração dos ácidos

Ensaio	Amostras	Tempos Reacionais (h)	Concentrações (mol L^{-1})	Ácidos
1	Aman32	2	3	HNO_3
2	Aman34	4	3	HNO_3
3	Aman62	2	6	HNO_3
4	Aman64	4	6	HNO_3
5	Aman92	2	9	HNO_3
6	Aman94	4	9	HNO_3
7	Amaf32	2	3	H_3PO_4
8	Amaf34	4	3	H_3PO_4
9	Amaf62	2	6	H_3PO_4
10	Amaf64	4	6	H_3PO_4
11	Amaf92	2	9	H_3PO_4
12	Amaf94	4	9	H_3PO_4

Fonte: O autor.

4.1.2 Pilarização de argila bentonita Na35 após ativação ácida

A pilarização da bentonita Na35 ativada foi realizada utilizando acetato de zinco ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) P.A (Mallinckrodt Chemicals) e cloreto de estanho ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) P.A. (J.T. Baker). A metodologia foi adaptada de Fatimah, Wang, Wulandari, (2011). Os agentes pilarizantes foram preparados em solução de álcool isopropílico:água (50:50) misturando NaOH ao agente pilarizante na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob

agitação durante 4 horas. A solução precursora foi gotejada lentamente na suspensão de bentonita em 200mL de H₂O deionizada. As soluções contendo as bentonitas pilarizadas foram centrifugadas para separação em centrífuga HITACHI – Himac CR21GII em 5000 rpm durante 5 minutos em temperatura de 4°C e, posteriormente, lavados com H₂O deionizada até pH próximo a 6,0. As amostras foram calcinadas a 500°C por 4 horas e peneiradas em peneira metálica de abertura de 0,117mm (80 Mesh).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA Na35 NATURAL E MODIFICADA

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD – 6000 no C-LABMU. As análises foram efetuadas em varredura contínua no intervalo de 2 θ e 2,0° a 80,0°, operando com 30 mA e 40 kV com velocidade de varredura de 2,0° por minuto. A fenda de recebimento utilizada foi de 0,30 mm e as fendas de divergência e espalhamento usadas foram de 1,0°.

O tamanho de cristalito das amostras obtidas foi determinado pela equação de Scherrer (equação 1) e o espaçamento basal das fases presentes pela Lei de Bragg (equação 2) (CULLITY, 1978).

$$t = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de FTIR foram realizadas em espectrômetro marca Shimadzu Prestige 21, no C-LABMU /UEPG. Para a realização das análises foram preparadas pastilhas de KBr contendo bentonita Na35 na proporção de 1% da massa de KBr. As amostras foram homogeneizadas com almofariz e pistilo e submetidas à pressão de

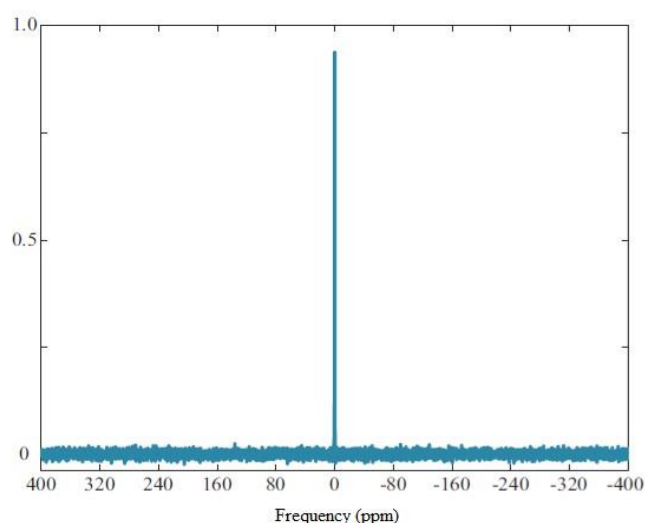
$60 \pm 5\text{N}$ com prensa manual. O modo de análise foi por transmitância, e 64 o número de scans.

4.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al

As análises foram realizadas em espectrômetro Ascend Bruker 400MHz adaptado a uma sonda de sólidos de 4mm *broad band* na configuração de estado sólido de ^{27}Al no C-LABMU/UEPG.

A dispersão da frequência de Larmor dos núcleos de ^{27}Al no campo magnético de 9.4 Tesla foi 104.2613 MHz. A sequência de pulso de Magiar Magical Angle Spinning (DPMAS) foi implementada usando uma sonda padrão (MAS) de 4 mm à temperatura ambiente. As amostras de bentonita foram colocadas em um rotor Kel-F e foram centrifugadas a 12 KHz. A sequência de pulso de polarização direta foi realizada em $1\mu\text{s}$ para um pulso rígido para excitar a espécie nuclear, um valor de aquisição de tempo de 16.5984ms foi usado para detectar os sinais ^{27}Al . Um atraso de tempo de reciclagem foi de 1,0s, e o número de varreduras foi de 6500. A janela espectral foi referenciada por $\delta_{\text{iso}} = 0,0\text{ppm}$ de AlCl_3 - solução aquosa de cloreto de alumínio 1,2 como padrão externo (Figura 15). O experimento de calibração foi realizado com um atraso de tempo de reciclagem de 2,0s. O número de varreduras foi de 32 e o valor do tempo de aquisição foi de 50ms.

Figura 15 - Espectro de ^{27}Al RMN de cloreto de alumínio (AlCl_3).



Fonte: O autor.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras foram analisadas utilizando o microscópio eletrônico MIRA 3LM TESCAN com EDS acoplado, no C-LABMU /UEPG. Foi analisada a morfologia das amostras antes e após ativação ácida e a composição semi-quantitativa por EDS.

4.2.5 Análise térmica (TG/DSC/DTG)

As amostras de argila bentonita Na35 natural e ativadas foram caracterizadas em um equipamento TG-DSC simultâneo LABSYS EVO DTA/DSC, modelo Setaram Instrumentation, em atmosfera de argônio (20 mL min^{-1}); as amostras foram analisadas da temperatura de 25°C até 1000° em velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, os cadinhos utilizados forma de alumina. A massa inicial das amostras utilizada para os experimentos está na Tabela 7.

Tabela 7 - Massa inicial das amostras analisadas por análise térmica (TG/DSC/DTG).

Amostras	Massa
Bentonita Na35	29,8 mg
Aman32	21,3 mg
Aman34	24,0 mg
Aman62	20,8 mg
Aman64	22,3 mg
Aman92	19,8 mg
Aman94	17,9 mg
Amaf32	29,9 mg
Amaf34	27,6 mg

Fonte: O autor.

4.2.6 Área superficial específica, raio médio e volume de poros por modelo BET

As amostras foram analisadas utilizando o método de adsorção/dessorção de nitrogênio em equipamento Quantachrome NovaWin. A área superficial específica, o volume e o raio dos poros foram determinados através do método BJH desenvolvido por Brunauer, Joyner e Halenda e DH cumulativo.

4.2.7 Análise de sítios ácidos

A metodologia para a determinação de sítios ativos nos catalisadores foi adaptada de Fraile et al., (2009), do qual foram utilizados indicadores de Hammett para determinação de sítios ácidos das amostras de bentonita.

4.2.7.1 Análise qualitativa de sítios ácidos

Em tubos de ensaio foram pesados aproximadamente 0,025g de amostra e adicionado 1mL de solução indicadora na concentração de 0,1% em metanol, nos quais eram: amarelo dimetil ($pK_a=2,9$), vermelho neutro ($pK_a=6,8$), azul de timol ($pK_a=8,9$), fenolftaleína ($pK_a=9,3$), 2,4 dinitrianilina ($pK_a=18,4$) e 4-nitroanilina ($pK_a=1,0$). A mistura foi agitada por 3 minutos em agitador orbital Vortex modelo VM3000. Após agitação, observa-se a coloração da argila e solução após 24 horas em repouso.

4.2.7.2 Análise quantitativa de sítios ácidos

Para determinação quantitativamente dos sítios ácidos das amostras foram utilizados os seguintes indicadores: amarelo dimetil ($pK_a=2,9$), vermelho neutro ($pK_a=6,8$), azul de timol ($pK_a=8,9$), fenolftaleína ($pK_a=9,3$), 2,4 dinitrianilina ($pK_a=18,4$) e 4-nitroanilina ($pK_a=1,0$). A análise foi realizada pelo método de titulação com solução metanólica de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em tubos de ensaios foram pesados aproximadamente 0,15g de argila e catalisador, e agitada por 3 minutos em agitador orbital Vortex modelo VM3000 com 2 mL de solução indicadora metanólica. A titulação foi realizada após 24 horas de repouso. Foram realizados testes de lixiviação. 0,5 g de argila e catalisador foram adicionados 50mL de água mili-Q. A suspensão foi agitada por 3 minutos e foi adicionado 1 mL de solução metanólica indicadora de fenolftaleína $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$. Em seguida foi realizada a titulação com ácido benzoico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Após da realização de titulação foi possível calcular a acidez utilizado as equações (3) e (4).

$$C_{H+} = C_{ab} \times V_g \quad (3)$$

$$B = \frac{C_{H+}}{M} \quad (4)$$

Onde: C_{H+} = quantidade de matéria de ácido no volume de solução usado na titulação (mol L^{-1}).

C_{ab} = concentração da solução metanólica de ácido benzoico (mol L^{-1}).

V_g = volume de solução gasta na titulação (mL)

M = massa da amostra a ser determinada acidez (g).

B = acidez ou basicidade da amostra (mmol g^{-1}).

4.3 OBTENÇÃO DE BIODIESEL POR TRANSESTERIFICAÇÃO VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

A reação de transesterificação foi realizada utilizando um reator de aço inoxidável acoplado a um manômetro, e revestimento interno de capacidade de 50mL (Figura 16).

Figura 16 - Reator de aço inoxidável.

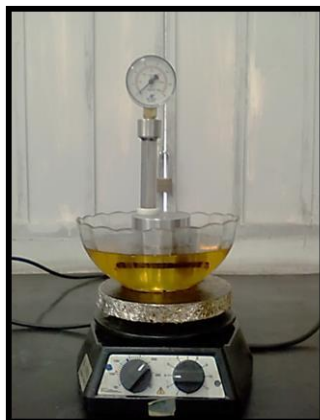


Fonte: O autor.

Para obter biodiesel por transesterificação, utilizando catalisador heterogêneo, foram adicionados no reator 12mL de óleo vegetal, 15mL de metanol P.A., com agitação magnética constante. Foi utilizado 5% em massa do catalisador.

O tempo reacional estabelecido foi de 12 horas na temperatura de 100°C. (VIOMAR, 2013; ARANDA et al., 2009). A Figura 17 mostra o sistema utilizado na reação.

Figura 17– Aparelhagem da reação de transesterificação via catálise heterogênea.



Fonte: O autor.

Após a remoção do sólido, o biodiesel foi separado da glicerina através de funil de decantação, lavado com água mili-Q e realizada a secagem com sulfato de sódio anidro.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL

Os óleos vegetais utilizados para esta pesquisa foi o óleo de soja comercial e óleo residual de um restaurante da linha de supermercado do município de Ponta Grossa - PR.

4.4.1 Índice de acidez

O índice de acidez do óleo residual foi determinado conforme a metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). Foram pesados 2,0000 g de óleo ($\pm 0,0020$) e adicionados 25 mL de solução de éter de petróleo:álcool etílico (2:1) e três gotas de indicador fenolftaleína. Posteriormente, efetuada titulação com solução de KOH 0,01 mol L⁻¹ até aparecimento da coloração rósea. A determinação foi realizada em triplicata.

4.4.2 Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado de acordo com a norma ASTM D5768-02 (ASTM, 2014). O método consiste na titulação do óleo vegetal com tiosulfato de sódio. A determinação foi realizada em triplicata.

4.4.3 Teor de umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada utilizando o titulador automático Karl Fisher modelo KF-1000. Utilizou-se 1,0 mL de amostra para óleo e biodiesel. As determinações foram realizadas em triplicata.

4.5 CLARIFICAÇÃO DE ÓLEO RESIDUAL

Os ensaios de clarificação de óleo residual foram realizados em rota evaporador a vácuo em temperatura de $90^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ e tempo de 30 minutos. Posteriormente, com auxílio de papel de filtro o óleo residual foi filtrado para separação da argila.

A eficiência do processo de clarificação foi analisada por absorbância em espectrômetro UV-Vis Varian do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da UEPG. O preparo de amostra consistiu na diluição de 5% de óleo residual em 95% hexano (Synth) (razão 95:5 hexano e óleo, respectivamente). A porcentagem de clarificação foi determinada de acordo com a equação (5).

$$\text{Porcentagem clarificação} = \frac{A_1 - A_2}{A_2} \times 100 \quad (5)$$

Onde: A_1 = absorção de óleo residual

A_2 = absorção de óleo residual clarificado

4.6 TAXA DE CONVERSÃO DE ÉSTERES POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H

A taxa de conversão de ésteres das amostras foi determinada através da análise de ressonância magnética nuclear de ^1H do óleo antes e após reação de transesterificação.

Foi utilizado espectrômetro de RMN-Agilent, Mercury Plus multinuclear 300MHz, do DQI/UEM (Complexo Central de Apoio a Pesquisa). As análises foram realizadas em condições padrão para RMN de ^1H , utilizando CDCl_3 como solvente.

A taxa de conversão de ésteres em biodiesel foi calculada através da equação (6) (RUSCHEL et al., 2016).

$$C_{ME} = 100 \times \left(\frac{\frac{I_{ME}}{3}}{\frac{I_{\alpha-CH_2}}{2}} \right) \quad (6)$$

Onde: C_{ME} = Conversão em éster metílico;

I_{ME} = Integral do espectro do éster metílico;

$I_{\alpha-CH_2}$ = Integral do espectro do grupo metileno adjacente ao grupo éster.

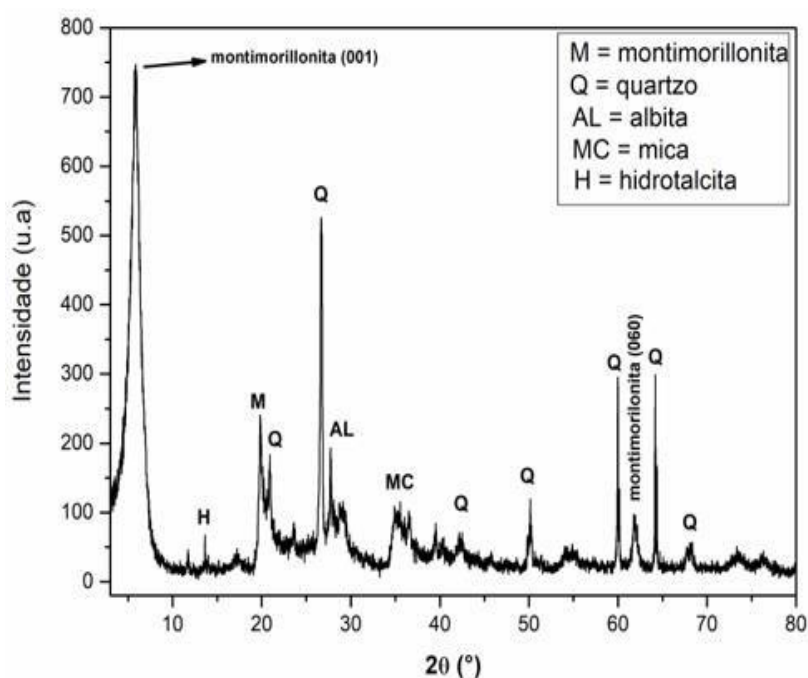
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITA Na35

5.1.1 Difração de raios X (DRX)

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios X da argila bentonita sódica natural Na35. Esta análise foi realizada para determinar as fases cristalinas presentes no material.

Figura 18 - Difratograma de raios X da amostra de argila bentonita Na35.



Fonte: O autor.

As fases de montmorillonita, quartzo, mica, albita e hidrotalcita foram identificadas com auxílio do banco de dados Search-Match, onde cada fase foi analisada com as informações das fichas (PDFs). As fases identificadas comumente são encontradas em argilas bentonitas (SALEM; KARIME, 2009).

Os valores de espaçamento basal são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Identificação de fases presentes em argila bentonita Na35.

	2 θ	d(Å)	Nº ficha (PDF)	Referência
Montmorillonita	7,0°(d ₀₀₁)	12,6 4,5	12-0204	Earley, Milne, McVeagh, (1935)
	19,8°(d ₀₂₀)	14,9		
	61,8°(d ₀₆₀)			
Albita	27,6°	3,2	83-1605	Winter et al., (1979)
	36,5°	2,4		
Mica	34,9°	2,5	02-0227	Berry et al., (1959)
Hidrotalcita	13,6°	6,5	50-1684	Pollman et al., (1998)
	20,8°	4,2		
	23,5°	3,7		
	26,7°	3,3		
	39,4°	2,3		
	42,2°	21,3		
	50,1°	1,8		
	54,5°	1,7		
Quartzo	60,0°	1,5	85-0769	Young et al., (1977)
	64,1°	1,4		
	68,1°	1,8		
	73,3°	1,3		

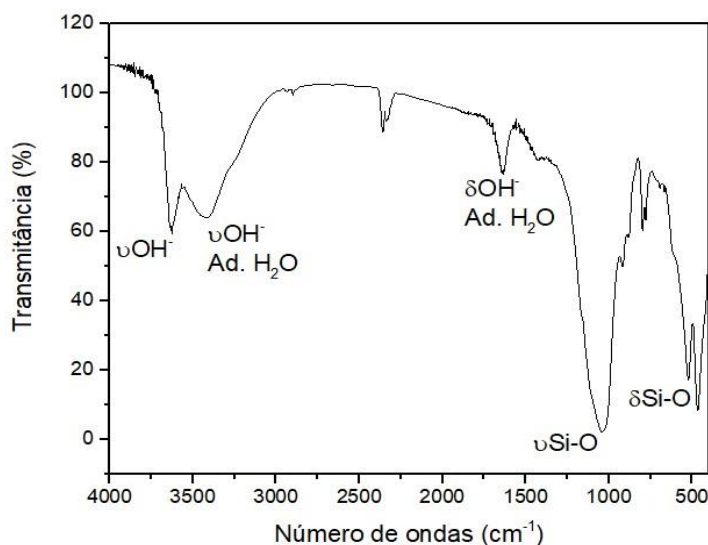
Fonte: O autor.

O pico em $2\theta = 7,0^\circ$ refere-se ao plano correspondente à distância entre a espessura da folha elementar 2:1 e o espaço interlamelar (espaçamento basal $d_{(001)}$) da argila de bentonite Na35, que pode ser obtida diretamente pela Lei de Bragg. Nesse caso, o valor determinado para o $d_{(001)}$ da amostra de Na35 foi de 12,6Å e para o espaçamento $d_{(060)}$ de 14,9Å (CULLITY, 1978). Estes valores confirmam a presença de uma estrutura dioctaédrica do tipo 2:1. De acordo com a literatura, as argilas dioctaédricas apresentam cerca de 14,9 Å (14,9-15,2Å), enquanto o valor dos trioctaédricos é próximo de 15,3Å (15,3-15,4 Å) (ÖNAL; SARIKAYA, 2007).

5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier

Foi realizada a análise por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho da amostra de argila bentonita sódica natural Na35. A Figura 26 apresenta o espectro de FTIR obtido da argila bentonita sódica natural Na35.

Figura 19 - Espectro de FTIR para argila bentonita Na35.



Fonte: O autor.

As bandas observadas na região entre 3600 e 3400 cm^{-1} são correspondentes aos modos vibracionais de estiramento do grupo OH^- . As vibrações do grupo OH^- podem ser afetadas pelo ambiente catiônico. Essa região do espectro mostra os grupos hidroxilas coordenados a cátions octaédricos. A banda de absorção em 3623 cm^{-1} é devido ao grupo hidroxila ligado a cátions Al^{3+} .

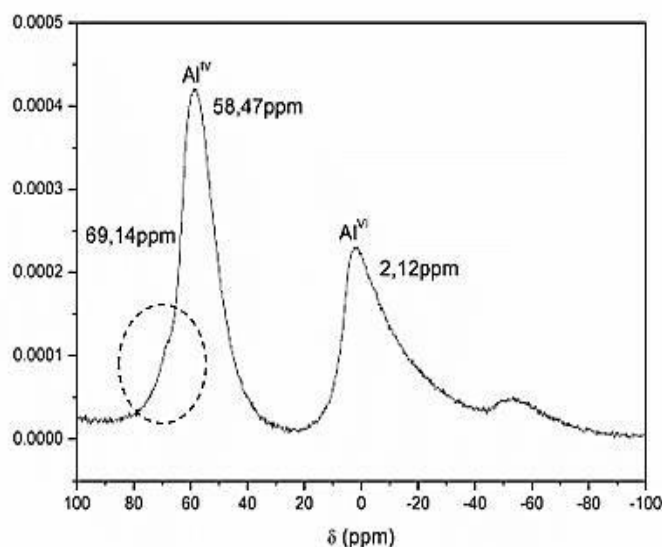
A banda intensa em 1035 cm^{-1} é atribuída ao estiramento do grupo Si-O no plano. Outras bandas localizadas em 525 e 466 cm^{-1} são derivadas das deformações angulares dos grupos Al-O-Si (Al no sítio octaédrico) e Si-O-Si, respectivamente. O ombro observado em aproximadamente 1043 cm^{-1} é devido vibração de estiramento fora do plano do grupo Si-O (FAGHIHIAN; MOHAMMADI, 2013).

A banda observada em torno de 3440 cm^{-1} é oriunda dos estiramentos do grupo OH^- , sendo estes originários da água de hidratação dos cátions trocáveis (interlamelares). A posição dessa banda pode indicar a diminuição de íons na ordem K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Por isso cátions interlamelares desempenham um papel primordial na adsorção de água na região interlamelar das esmectitas (MADEJOVA, 2003; PETI; MADEJOVA, 2013).

5.1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al)

Com o objetivo de obter informações sobre o arranjo dos elementos presentes na estrutura da argila bentonita Na35 realizou-se análise por RMN de ^{27}Al , Figura 20.

Figura 20 – Espectro de ^{27}Al RMN de argila bentonita Na35.



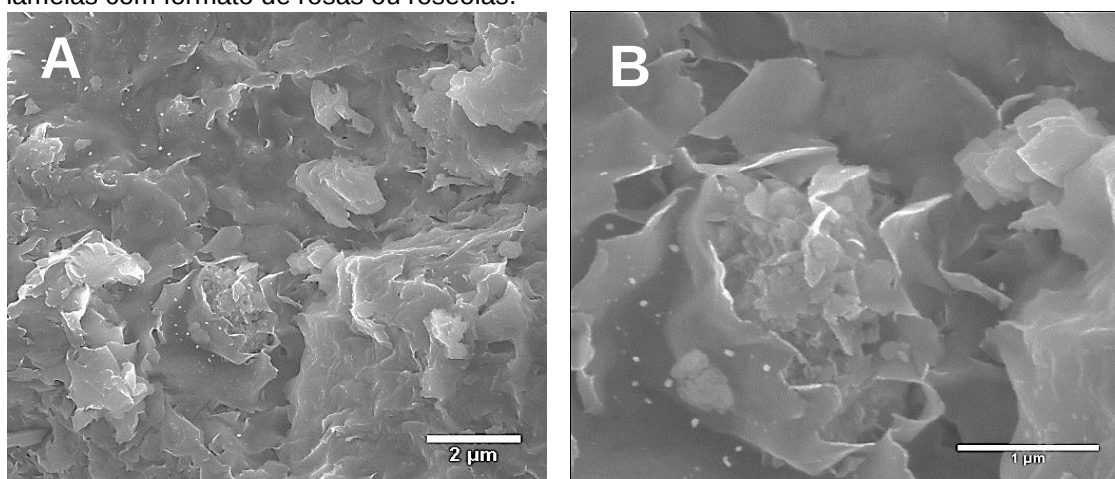
Fonte: O autor.

Pela análise do espectro (Figura 20) foram observados 3 sinais. O primeiro sinal está localizado em 2,12ppm e representa o alumínio presente nas folhas octaédricas (Al^{VI}) do material, coincidindo com ambiente $\text{Al}(\text{OAl})_4$. Em 58,47ppm foi observado o sinal do alumínio presente em folhas tetraédricas, correspondendo ao ambiente $\text{Al}(\text{OSi})_4$ (EISAZADEH; KASSIM; NUR, 2012; O'DELL et al., 2007; GOUGEON et al., 2006; WIJZEN et al., 1998). Geralmente, os valores das intensidades dos picos referentes ao ambiente tetraédrico e octaédrico para Al são inversos com os apresentados pela amostra utilizada no trabalho. O aumento na intensidade do pico referente ao Al^{IV} é devido a presença de albita. No sítio tetraédrico da albita, o alumínio ocupa um terço desse sítio, sendo o restante ocupado por silício (BREEN; MADEJOVA; KOMADEL, 1995; WIJZEN et al., 1998; HE et al., 2002; O'DELL et al., 2007; MANTOVANI; ESCUDERO; BECERRO, 2009). O ombro observado em 69,14ppm é característico da substituição de silício por alumínio na folha tetraédrica (WIJZEN et al., 1998).

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A Figura 21 apresenta as imagens de argila bentonita sódica natural Na35, obtidas através da análise de microscopia eletrônica de varredura.

Figura 21 - Imagens de micrografias para bentonita Na35. (A) Morfologia típica de argilominerais, (B) lamelas com formato de rosas ou roséolas.

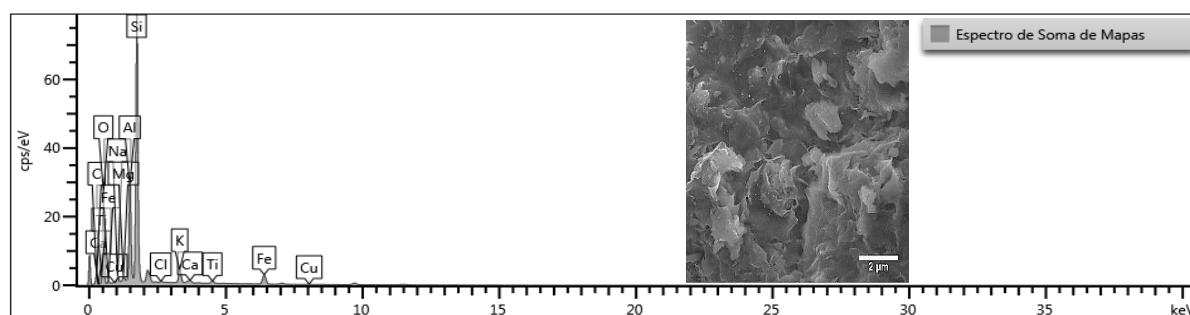


Fonte: O autor.

Analisando as micrografias (Figura 21A e 21B) observou-se morfologia típica de argila esmectita, que é caracterizada pela presença de folhas com formato de rosas ou rosetas. Estas rosetas são facilmente observadas na Figura 21(B).

A Figura 22 apresenta o resultado obtido da análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) da argila bentonita sódica natural Na35.

Figura 22 - Análise elementar obtido por EDS para a argila bentonita Na35.



Fonte: O autor.

A Tabela 9 apresenta a composição elementar da bentonita Na35 obtida pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva.

Tabela 9 - Composição elementar da argila bentonita Na35 obtida por EDS.

Elemento (% Atômica)											Total
O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Sn	
65,53	7,36	0,77	7,37	17,52	0,14	0,16	0,09	0,98	-	-	100

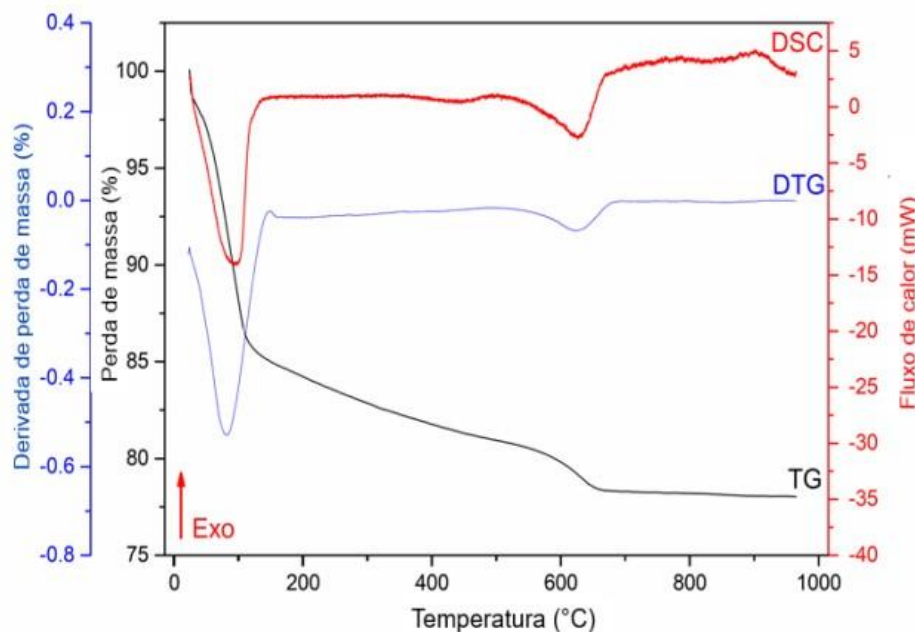
Fonte: O autor.

De acordo com Santos (1989) e Rezende (2006) a estrutura cristalina das argilas apresenta Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} nos grupos octaédricos e ocasionalmente Fe^{2+} e Fe^{3+} , nos grupos tetraédricos. O resultado apresentado na Tabela 9 corrobora com as informações encontradas na literatura. A presença de íons Fe^{3+} e Fe^{2+} na estrutura pode afetar significativamente a interação do material esmectítico (bentonita) com a água. De acordo com Stucki (2013) o inchamento da esmectita é influenciado pela composição catiônica da lamela do material, e que a presença de íons Fe^{3+} no sítio octaédrico possui um pequeno efeito na depressão da capacidade de retenção de água pela argila.

5.1.5 Análise térmica (TG/DSC/DTG)

A Figura 23 apresenta curvas de TG/DTG e DSC da amostra de bentonita natural Na35 no intervalo de temperatura de 30 °C - 1000°C.

Figura 23 - Curvas TG/DTG/DSC de argila bentonita Na35.



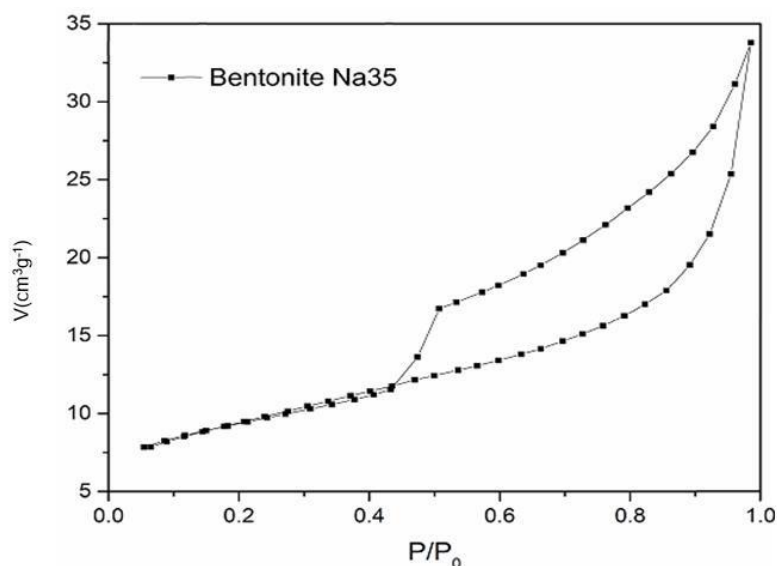
Fonte: O autor

Pela análise das curvas de TG-DTG da argila natural observam-se duas etapas de perda de massa, a primeira no intervalo de temperatura de 50-130°C, com máxima velocidade de perda de massa na temperatura de 91,8°C, que corresponde à perda de água adsorvida e água interlamelar. A segunda etapa no intervalo de 550°C - 680°C, com máxima velocidade de perda de massa na temperatura de 625,8°C, devido à perda de hidroxilas (URSU et al., 2011; ZHANG et al., 2015; BAYRAM et al., 2010). Essas etapas estão associadas aos dois picos endotérmicos visualizados nas curvas de DSC.

5.1.6 Isotermas de adsorção com N₂

A Figura 24 mostra as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da argila bentonita Na35.

Figura 24 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para amostra de Bentonita Na35.



Fonte: O autor.

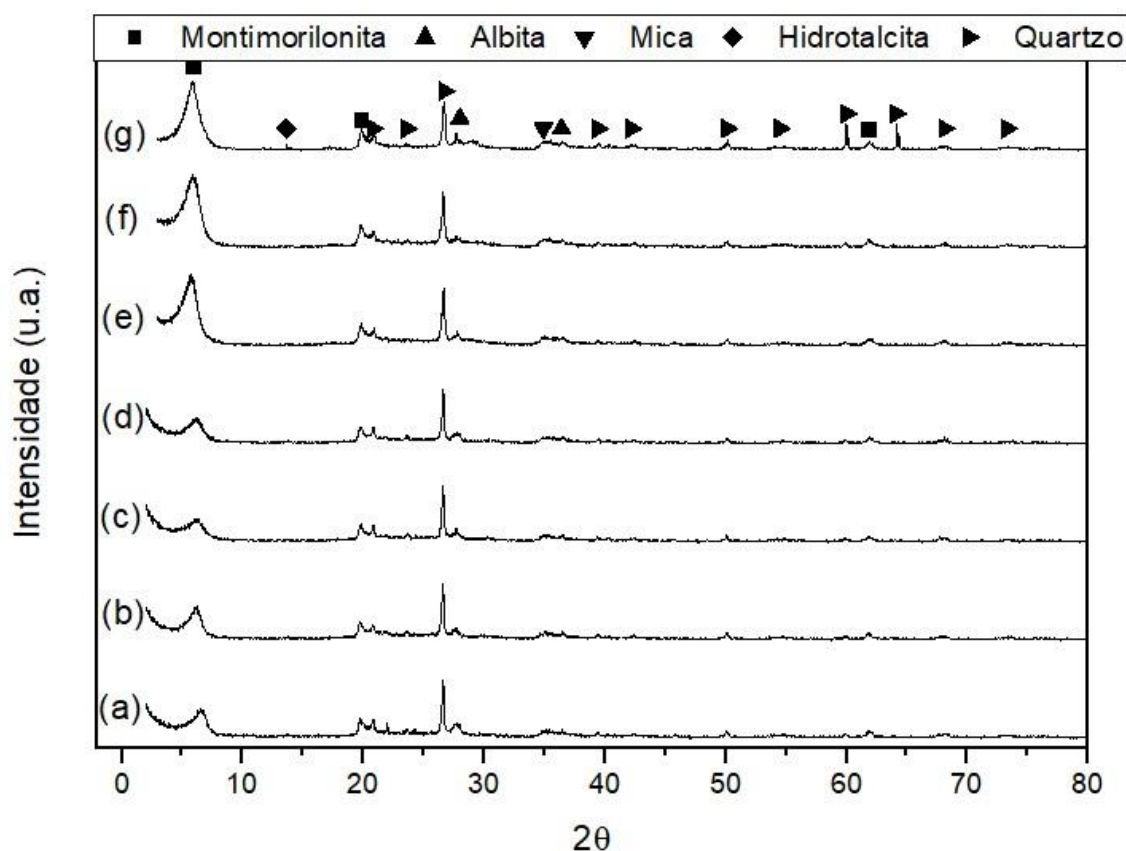
Os *loops* de histeres estão correlacionados com a textura dos adsorventes e podem ser classificados de acordo com a IUPAC. Pela análise do resultado (Figura 24) verificou-se que a curva mostrada corresponde à isoterma do tipo V, atribuída a sólidos mesoporosos (2 nm – 50 nm) e histerese do tipo H3 que indica poros com formato de fendas (URSU et al., 2011). O fenômeno da histerese observada na isoterma está associado à condensação capilar de estruturas mesoporosas, a curva de adsorção não corresponde à curva de dessorção, como mencionado anteriormente.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS MODIFICADAS

5.2.1 Difração de raios X (DRX)

Para verificar o efeito da ativação ácida e da pilarização na estrutura da argila bentonita Na35 as amostras foram caracterizadas por DRX. As Figuras 25 e 26 mostram os difratogramas das amostras antes e após ativação ácida com ácido nítrico e ácido fosfórico, respectivamente.

Figura 25 - Difratomogramas de raios X das amostras: (a) Aman94, (b) Aman92, (c) Aman64, (d) Aman62, (e) Aman34, (f) Aman32 e (g) bentonita Na35.



Fonte: O autor.

Conforme observado na Figura 25, após o processo de ativação ácida com HNO_3 , houve redução no índice de refração das fases de montmorillonita, hidrotalcita, quartzo e albita a $2\theta = 7,0^\circ$; $13,6^\circ$; $27,6^\circ$; $60,0^\circ$ e $64,1^\circ$. A fase $2\theta = 7,0^\circ$ refere-se ao plano correspondente a distância entre a espessura da lâmina elementar 2:1 e o espaço interlamelar (espaçamento basal d_{001}) da argila bentonita Na35, que pode ser obtido diretamente pela Lei de Bragg (Tabela 10).

Tabela 10 - Cálculo do tamanho de cristalito (t) da amostra de bentonita Na35 e amostras ativadas utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1978).

Amostras	Montmorillonita 2θ (d_{001})	d_{001} (Å)	t (Å)
Bentonita Na35 (g)	$7,00^\circ$	12,60	0,89
Aman32 (f)	$7,08^\circ$	12,47	0,56
Aman34 (e)	$6,82^\circ$	12,94	0,60
Aman62 (d)	$7,51^\circ$	11,77	0,64
Aman64 (c)	$7,78^\circ$	11,35	0,66
Aman92 (b)	$7,88^\circ$	10,96	0,67
Aman94 (a)	$8,24^\circ$	10,74	0,69

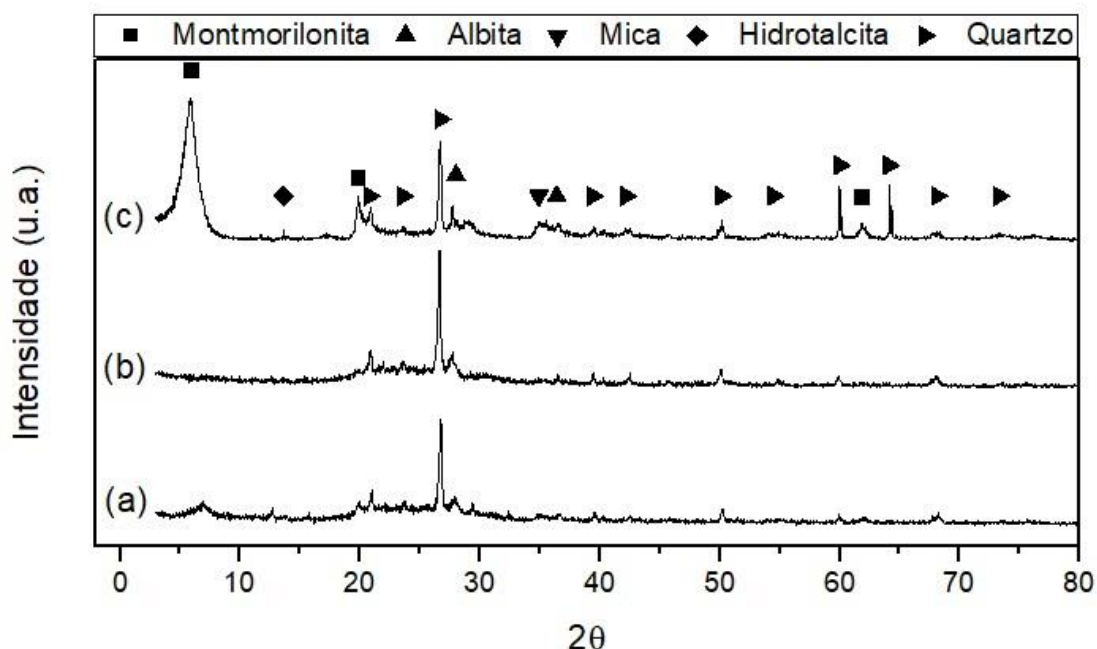
Fonte: O autor.

A análise de intensidade de espaçamento basal (d_{001}) revelou que a ativação do ácido em diferentes tempos de reação proporcionou uma ordem menor de empilhamento de lamelas resultando em um material com cristalinidade inferior ao inicial. Em geral, quanto maior a concentração de ácido, e quanto maior for o tempo de reação, maior e menos intenso é o pico correspondente ao plano basal d_{001} . Isto se deve ao fato de que durante o processo de modificação ácida, ocorre a lixiviação dos cátions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes nas folhas octaédricas, bem como a substituição catiônica na região interlamelar e a desidroxilação devido ao ataque de íons H_3O^+ (ÖNAL; SARIKAYA, 2007; CAGLAR et al., 2009).

É possível observa na Tabela 10 que o processo de modificação ácida também afeta a cristalinidade das amostras Aman32, Aman34, Aman62 e Aman64, onde as amostras modificadas tornaram-se menos cristalinas que a amostra Na35, de acordo com tamanho de cristalito e alterações do espectro de difração de raios X (Figura 25).

Os difratogramas de DRX das amostras ativadas com ácido fosfórico estão apresentados na Figura 26.

Figura 26 - Difratogramas de raios X das amostras: (a) Amaf34, (b) Amaf32 e (c) bentonita Na35.



Fonte: O autor.

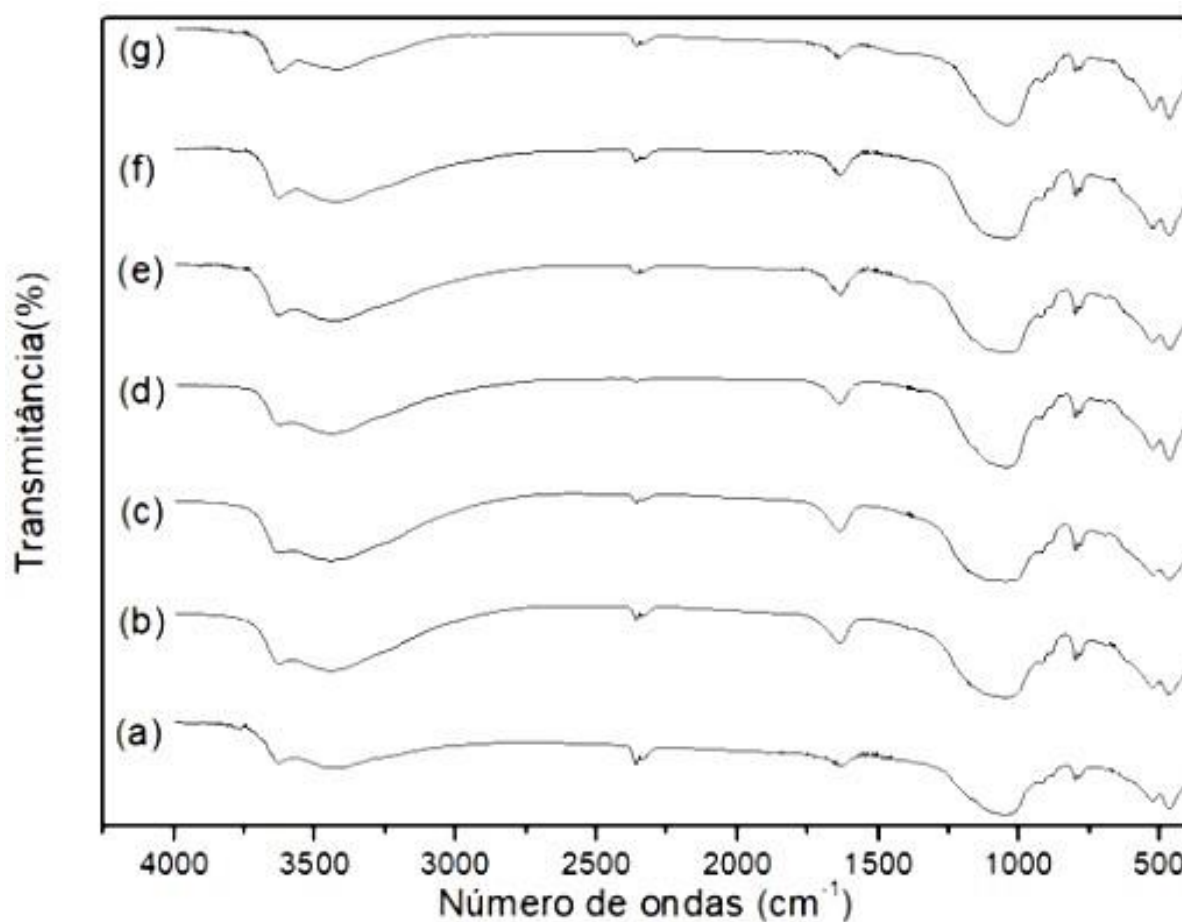
Pelas análises dos difratogramas de raios X observa-se que o tratamento com H_3PO_4 ocasionou mudança estrutural nas amostras. Na amostra Aman32 não foi

observada a fase montmorillonita. Provavelmente, o tratamento ocasionou processo de esfoliação e danos na estrutura de camadas.

5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier

A Figura 27 apresenta os espectros de FTIR para as amostras após tratamentos ácidos com ácido nítrico em diferentes condições.

Figura 27 - Espectro de FTIR das amostras de argila ativada com HNO_3 : (a) Aman94, (b) Aman92, (c) Aman64, (d) Aman62, (e) Aman34, (f) Aman32 e (g) bentonita Na35.

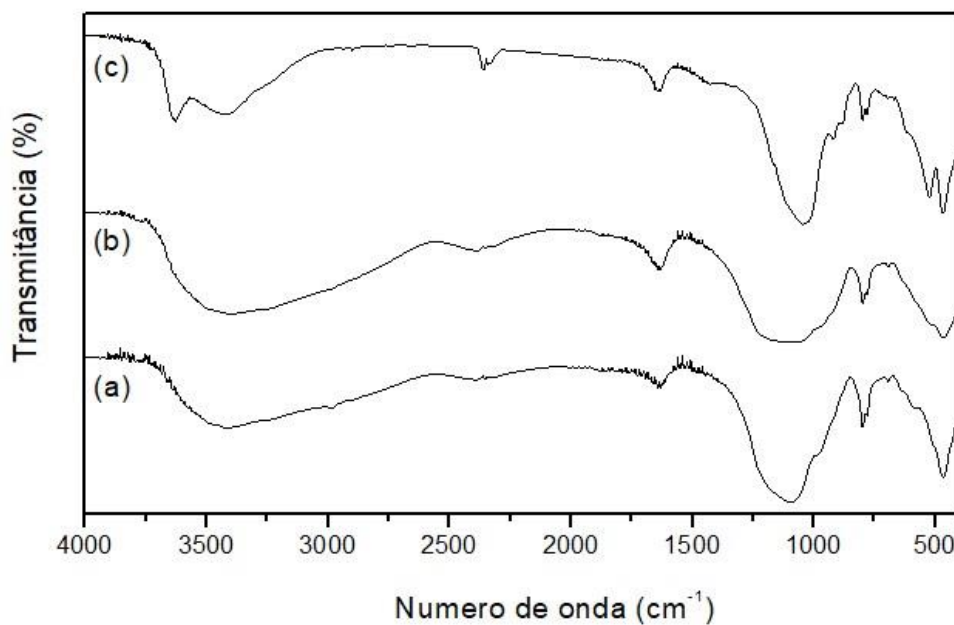


Fonte: O autor.

As mudanças mais significativas foram as variações da intensidade de transmitância das bandas correspondentes para Al-Fe-OH em 878cm^{-1} e Al-Mg-OH em 844cm^{-1} , relacionadas com a lixiviação de cátions octaédricos do argilomineral (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006).

A Figura 28 apresenta o espectro de FTIR para as amostras após tratamentos ácidos com ácido fosfórico em diferentes condições.

Figura 28 - Espectros de FTIR das amostras de argila ativada com H_3PO_4 : (a) Amaf34, (b) Amaf32 e (c) bentonita Na35.



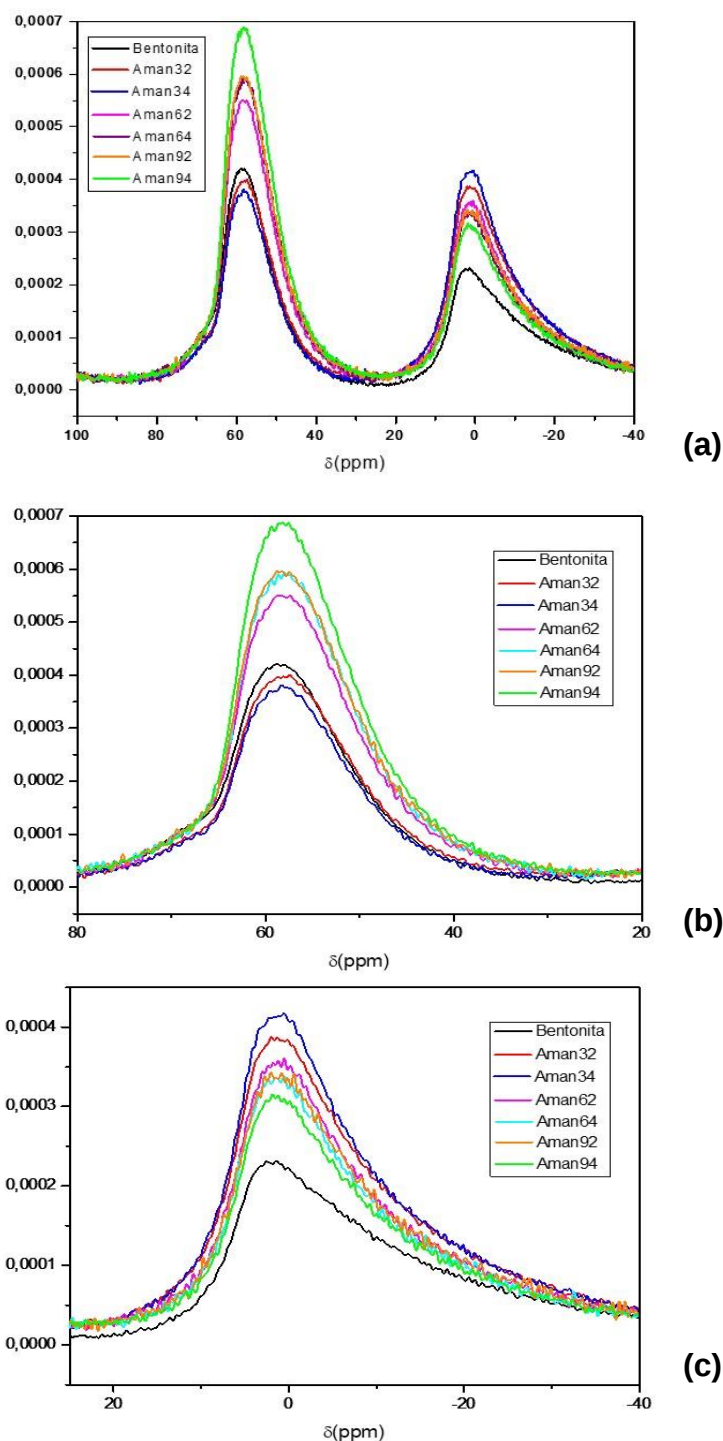
Fonte: O autor.

Na Figura 28, foi observado o alargamento de bandas de absorção correspondente ao grupo Si-O em 1043 cm^{-1} em todas as amostras ativadas. Essas alterações, provavelmente, são reflexos do efeito do tratamento ácido no sítio tetraédrico.

5.2.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{27}Al (RMN de ^{27}Al)

A Figura 29 demonstra os espectros de ^{27}Al RMN das amostras de bentonita ativada com HNO_3 .

Figura 29 - Espectros de ^{27}Al RMN da bentonita Na35 natural e modificadas com HNO_3 : a), entre 100 ppm a – 40 ppm, b) entre 80ppm a 20ppm e c) 20 ppm a – 40 ppm.



Fonte: O autor.

Analisando a Figura 29(B) observou-se que houve redução de intensidade no pico em 69,14 ppm nas amostras ácido ativadas, isso se deve pela lixiviação de cátions de alumínio na folha tetraédrica que substituíam cátions de Si^{4+} .

Segundo o estudo de He et al., (2002), o mecanismo da composição dos sítios de Al^{6+} e Al^{4+} podem ser formados naturalmente através de perda de água estrutural. No caso do tratamento ácido, a formação ocorre pela remoção de um par de cátions Al^{3+} do sítio octaédrico ocasionando a perda de dois grupos OH na estrutura do argilomineral montmorillonita, concedendo um íon Al^{3+} para coordenação tetraédrica, do qual é uma fonte de atividade catalítica (Al^{4+}). A dissolução de íons de alumínio em sítios octaédricos, haveria mais coordenação de Al^{4+} dos íons formados durante a ativação ácida. De acordo com esta hipótese, o pico Al^{VI} aumentaria gradualmente, enquanto o pico Al^{V} tende a diminuir.

O cátion Al^{4+} pode estar situado em três sítios distintos em argilas esmectitas antes e após tratamento ácido, dentre eles na folha Si-O com troca de alumínio por silício (HE et al., 2002; BREEN; MADEJOVÁ; KOMADEL, 1995; TKAC; KOMADEL; MÜLLER, 1993), na rede de sílica tridimensional e na folha Al-O octaédrica como resultado da perda de água estrutural (HE et al., 2002; DRACHMAN; ROCH; SMITH; 1997).

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As Figuras 30 e 31 exibem as imagens de micrografias obtidas por MEV-FEG da argila bentonita Na35 após as ativações ácidas com HNO_3 e H_3PO_4 , respectivamente.

Figura - 30 Imagens de micrografia: (A) Aman32, (B) Aman34, (C) Aman62, (D) Aman64, (E) Aman92 e (F) Aman94.

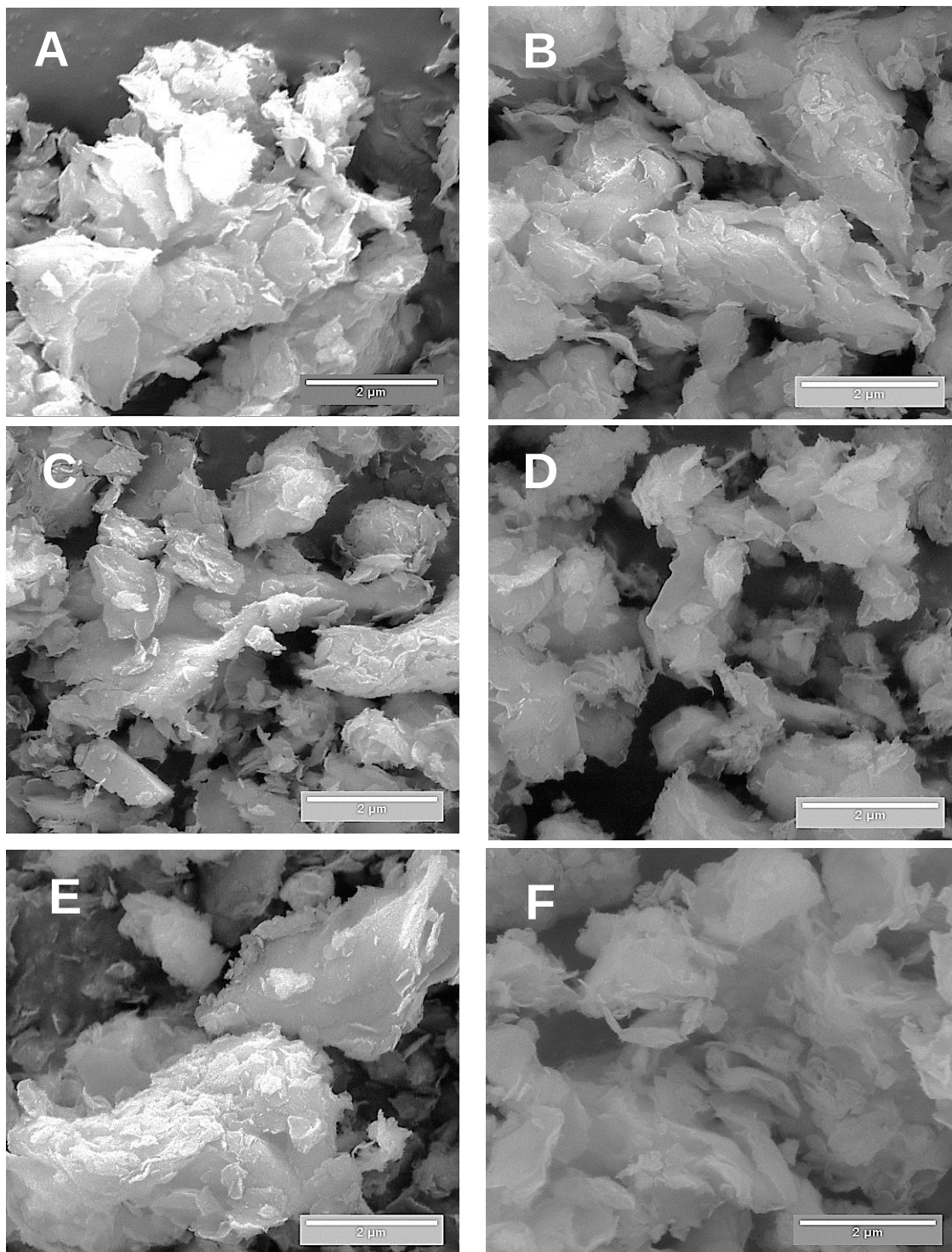
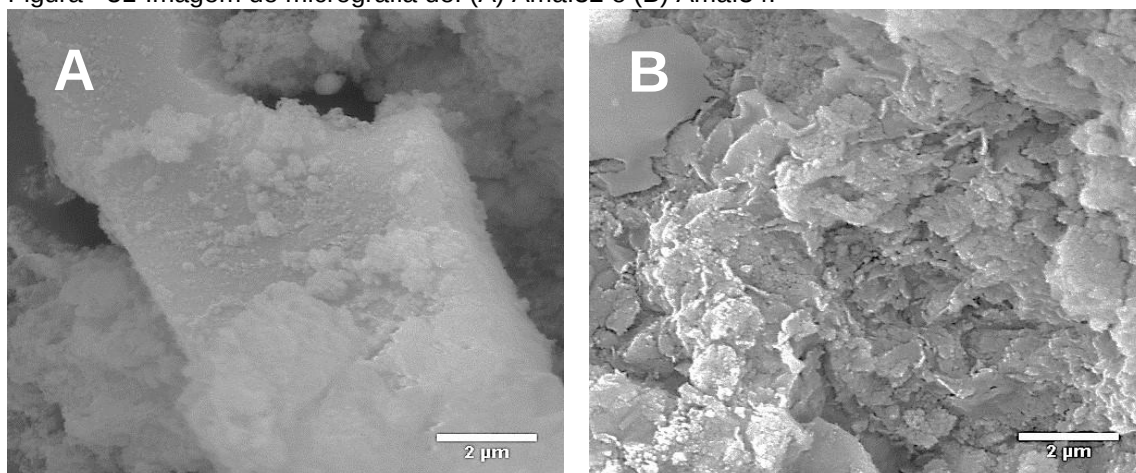


Figura - 31 Imagem de micrografia de: (A) Amaf32 e (B) Amaf34.



Fonte: O autor.

Comparando as imagens da bentonita Na35 natural (Figura 24) com as amostras ativadas com ácido nítrico, se observou que a morfologia lamelar na forma de folhas, com formato de rosas ou rosetas típica de filossilicatos, na ativação ácida as rosetas se separaram da matriz e as folhas apresentam empilhamentos menos compactos. Entretanto, com tratamento com ácido fosfórico, amostras Amaf32 e Amaf34 (Figura 31), não foi observada morfologia lamelar.

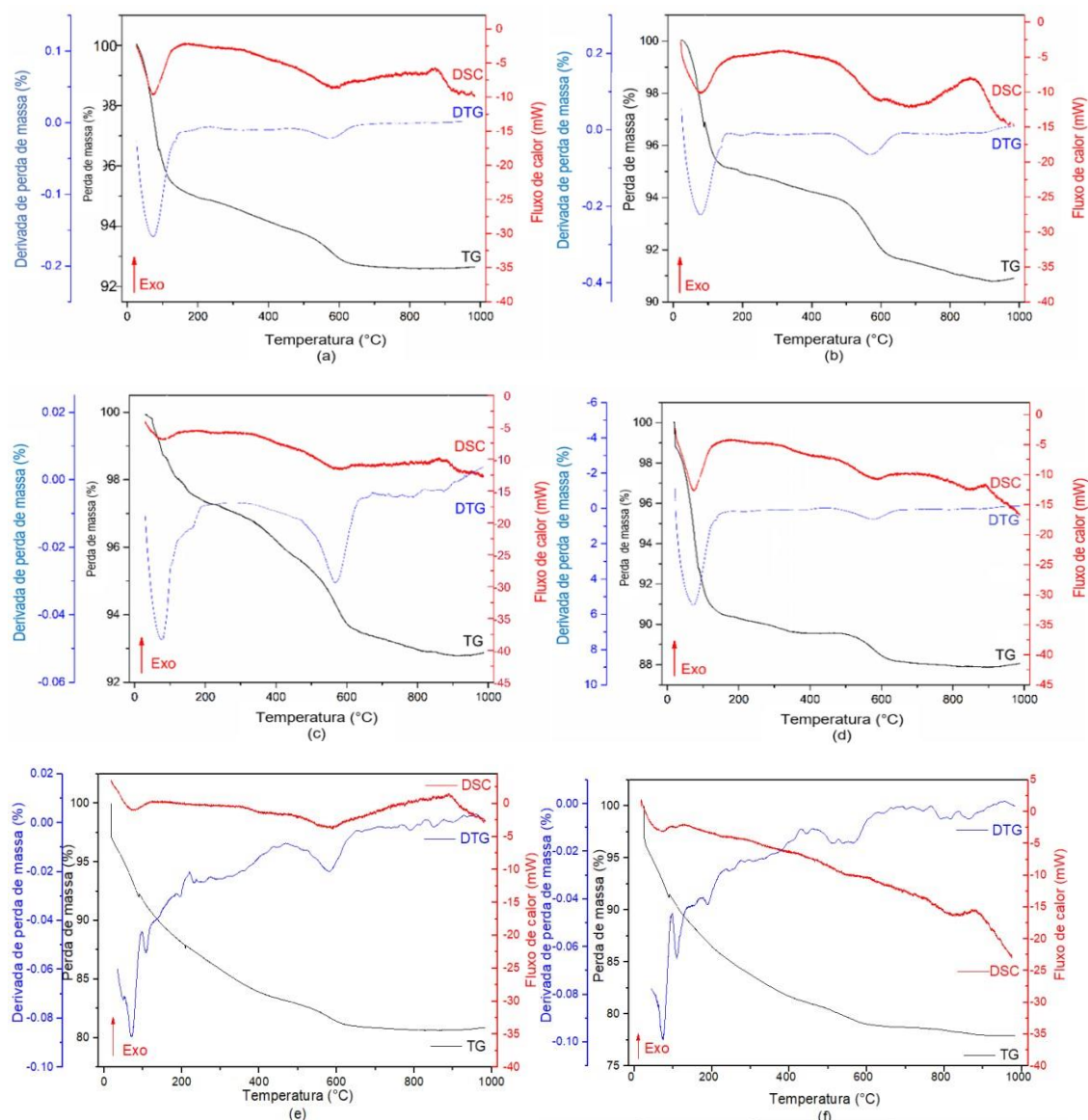
O desarranjo das folhas de filossilicatos na argila bentonita com tratamento ácido, pode ser, devido às substituições nas folhas tetraédricas formando distorções em sua estrutura, ou pela distribuição de cargas nas folhas octaédricas e tetraédricas, ou ainda pela permuta de cátions intercalar como Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} (STEUDEL et al., 2009).

5.2.5 Análise térmica (TG/DSC/DTG)

Para verificar a estabilidade térmica das amostras realizou-se análise de TG e DSC.

Nas Figuras 32 e 33 encontram-se as curvas TG-DTG e DSC das argilas após ativação ácida.

Figura 32 - Curvas TG/DTG/DSC das amostras de bentonita ativada: (a) Aman32, (b) Aman34, (c) Aman62, (d) Aman64, (e) Aman92 e (f) Aman94.



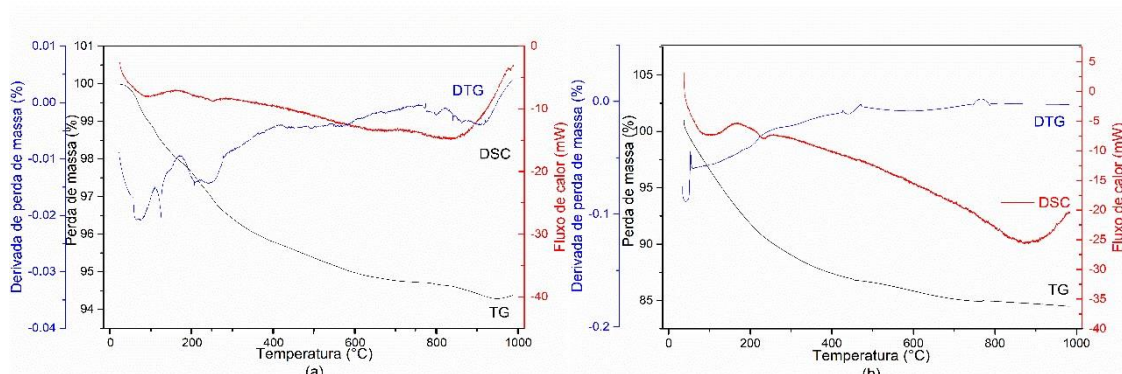
Fonte: O autor.

Pela análise das curvas de DSC das amostras Aman32, Aman34, Aman62 e Aman64 (Figura 32) notou-se dois picos endotérmicos, associados a perda de massa, no intervalo de temperatura entre 50°C - 200°C referentes à perda de água adsorvida e água interlamelar, e no intervalo de 400°C a 700°C correspondente à perda de hidroxilas estruturais (desidroxilação) e, similar à da argila natural. Verifica-se também a presença de pico exotérmico (800°C-930°C), provavelmente, correspondente à transformação de fases e destruição do retículo cristalino (BAYRAM et al., 2010; URSU et al., 2011; ZHANG et al., 2015). Observou-se também que perda de massa das amostras ativadas diminui com o aumento da concentração de ácido nítrico.

Comparando os resultados com a argila natural foi possível averiguar que a perda de massa das argilas ativadas é menor de que na bentonita Na35. Isto ocorre, provavelmente, devido a troca iônica que ocorre durante o processo de ativação ácida (SALEM; KARIME, 2009).

As análises térmicas das amostras ativadas com ácido fosfórico são apresentadas na Figura 33.

Figura 33 - Curvas TG/DTG/DSC das amostras de bentonita ativada: (a) Amaf32 e (b) Amaf34.



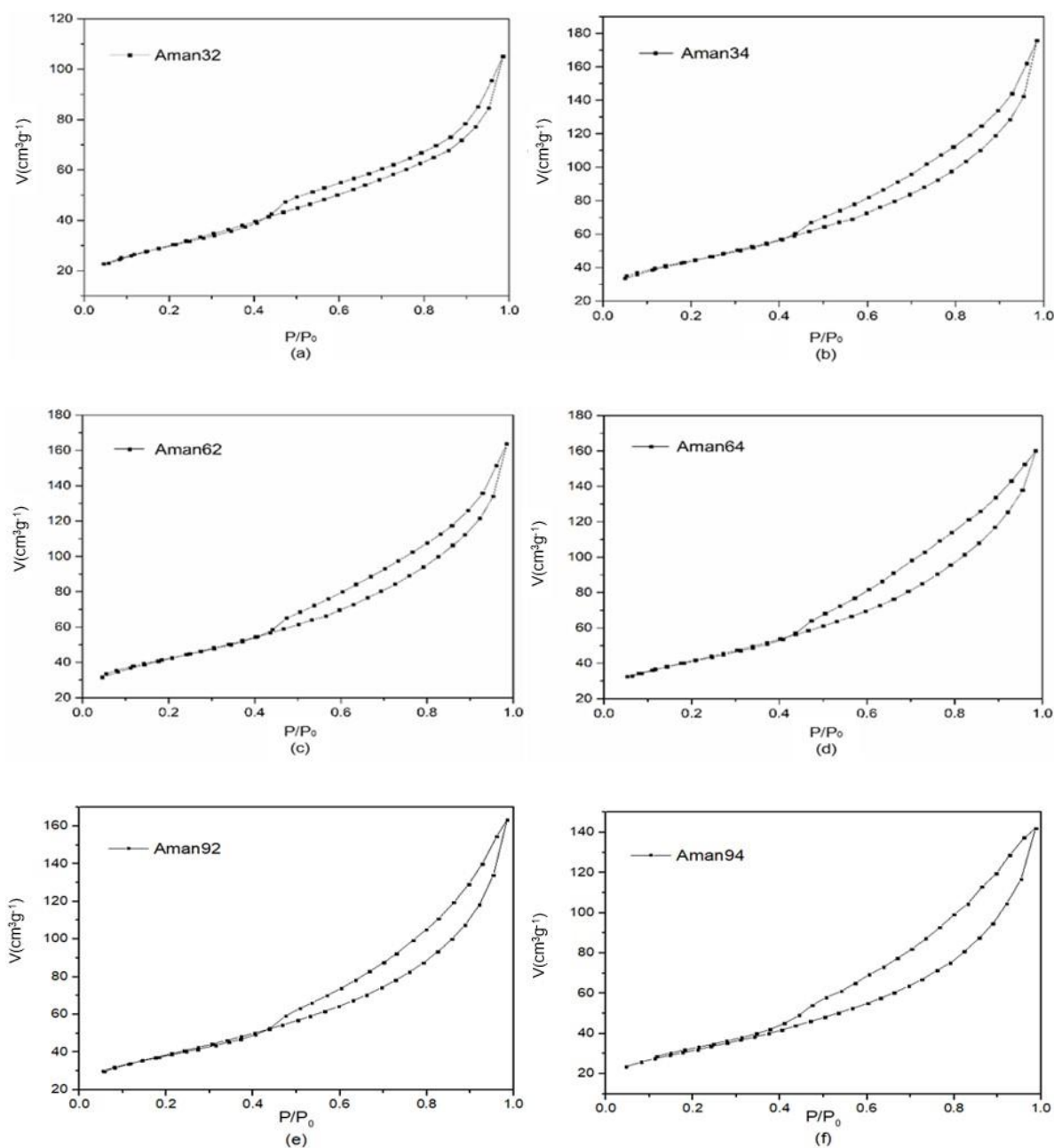
Fonte: O autor.

A ativação com ácido fosfórico, como já observado nos difratogramas de raios X e nas imagens de MEV (figuras 26 e 31, respectivamente), indicam um maior desarranjo estrutural nas amostras Amaf32 e Amaf34, quando comparado com o tratamento com ácido nítrico, como se observou nas Figuras 33.

5.2.6 Determinação de área superficial, volume e raio médio de poros.

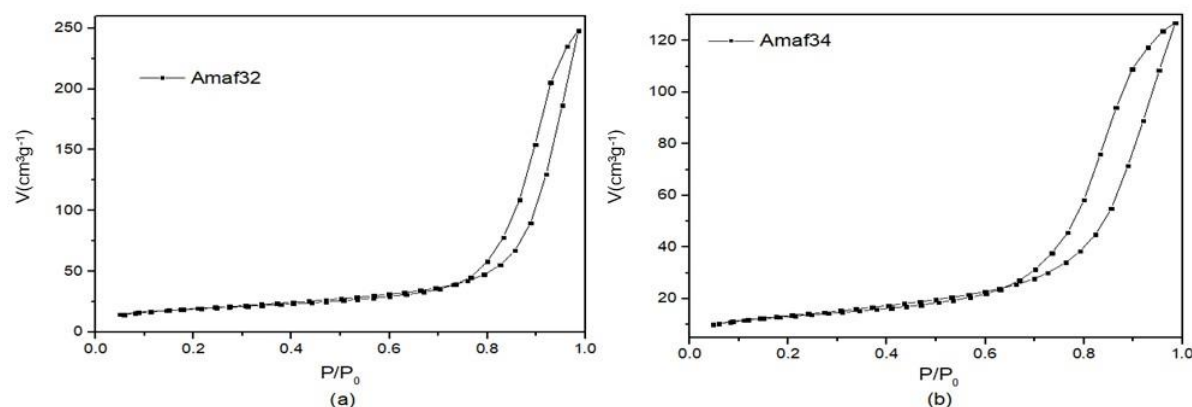
As Figuras 34 e 35 mostram as histereses das amostras após ativação ácida.

Figura 34 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para amostras: (a) Ama32, (b) Aman34, (c) Aman62, (d) Aman64, (e) Aman92 e (f) Aman94.



Fonte: O autor.

Figura 35 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para amostras: (a) Amaf32 e (b) Amaf34.



Fonte: O autor.

Ao comparar os ciclos de histereses das amostras após o tratamento ácido com o da amostra natural, observou-se uma pequena diferença, provavelmente, devido às morfologias obtidas após a ativação do ácido.

De acordo com classificação da IUPAC para isotermas e histereses, as isotermas e histereses da Figura 34 são do tipo V e H3, respectivamente, e estão associadas a poros do tipo fendas (ZHANG et al., 2015). As isotermas e histereses da Figura 35 são do V e tipo H1, respectivamente, das quais correspondem a materiais porosos constituídos por canais ou aglomerados de poros cilíndricos muito bem definidos, semelhante a esferas (ALOTHMAN, 2012).

Foram determinadas as áreas superficiais específicas pelo método BET, utilizando os dados referentes à adsorção de nitrogênio, e os volumes dos poros das amostras utilizando o método BJH, antes e após ativação ácida (Tabela 11).

Tabela 11 - Área superficial específica, raio médio e volume de poros de argila Bentonita Na35 natural e modificada.

Amostra	Área Superficial Específica (m ² g ⁻¹)	Raio Médio do Poro (Å)	Volume do Poro (cm ³ g ⁻¹)
Bentonita Na35	31,840	19,804	0,049
Aman32	107,884	18,328	0,141
Aman34	155,300	18,231	0,248
Aman62	148,560	18,367	0,231
Aman64	146,342	18,268	0,233
Aman92	136,671	18,298	0,239
Aman94	112,970	16,200	0,220
Amaf32	62,219	83,175	0,379
Amaf34	46,438	83,313	0,195

Os resultados apresentados na Tabela 11 revelaram um aumento na área superficial específica das amostras tratadas com ácidos, quando em comparação com a amostra natural.

Os maiores valores de áreas superficiais específicas foram alcançados quando as argilas foram tratadas com maiores concentrações de ácido nítrico, e tempos de reação. Durante a ativação, os vértices e arestas das folhas são “abertos” e desagregados ocasionando um aumento no volume do poro do material. Essas mudanças estão de acordo com relatos da literatura (GONZALES et al., 1981).

Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 11, a diminuição do valor da área superficial específica da amostra Amaf34 é decorrente da concentração de ácido utilizada e do tempo o reacional, que leva à alteração na morfologia da amostra. Provavelmente, isto ocorre como consequência da lixiviação dos cátions Al^{3+} e Mg^{2+} presentes na estrutura da bentonita Na35.

5.2.7 Análise de sítios ácidos

5.2.7.1 Análise qualitativa de sítios ácidos da bentonita Na35

A análise qualitativa de sítios ácidos possibilita determinar a presença de sítios ácidos ou básicos nas amostras. Esta análise foi realizada pelo método da alteração da cor das amostras em solução metanólica de indicador.

Na Tabela 12 são descritas as cores relativas a presença de sítios ácidos ou básicos para os indicadores de Hammett utilizados.

Tabela 12 - Coloração dos indicadores de Hammett em meio ácido e básico.

Indicadores	Meio Ácido	Meio Básico
Amarelo dimetil ($pK_a=2,9$)	Vermelho	Amarelo
Vermelho neutro ($pK_a=6,8$)	Vermelho	Amarelo
Azul de timol ($pK_a=8,9$)	Amarelo	Azul
Fenolftaléina ($pK_a=9,3$)	Incolor	Rosa
2,4-Dinitroanilina ($pK_a=18,4$)	Amarelo	Vermelho
4-Nitroanilina ($pK_a=1,0$)	Amarelo	Laranja

Fonte: O autor.

Na Tabela 13 são mostrados os resultados da análise qualitativa de diferentes tipos de sítios. Pela da análise qualitativa da argila bentonita sódica natural Na35,

utilizando indicador amarelo dimetil e vermelho neutro, não se observou alteração de cor quando comparada com as dos indicadores.

Em todas as argilas ativadas com ácido, os resultados foram favoráveis para presença de sítios ativos ácidos. O indicador vermelho neutro ($pK_a=6,8$) e o azul de timol ($pK_a=8,9$) obteve coloração azul e rosa, respectivamente, diferente da cor constatada na Tabela 12, provavelmente, devido as amostras apresentarem acidez relativamente alta e presente em maior quantidade nesta faixa de intervalo de pK_a .

5.2.7.2 Análise quantitativa de sítios ácidos

A Tabela 14 exhibe os resultados obtidos de sítios ácidos, nos respectivos intervalos de pK_a . Pela análise dos resultados verificou-se que foi possível determinar quantidade e sítios ácidos nas amostras ativadas em $pK_a = 2,9$ até $pK_a = 9,3$, diferentemente da bentonita sem ativação. As amostras ativadas com ácido fosfórico foram que apresentaram maiores valores de acidez total, seguidas da Aman64.

Tabela 13 - Análise qualitativa dos sítios de bentonita Na35 natural e ativadas.

Amostras	Indicadores de Hammett					
	Amarelo dimetil pK _a =2,9	Vermelho neutro pK _a =6,8	Azul de bromotimol pK _a =8,9	Fenolftaleína pK _a =9,3	2-4Dinitroanilina pK _a =18,4	4-Nitroanilina pK _a =1,0
Bentonita Na35	Amarelo	Laranja	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Aman32	Laranja	Azul	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Aman34	Laranja	Azul	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Aman62	Vermelho	Roxo	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Aman64	Vermelho	Roxo	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Aman92	Vermelho	Roxo	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Aman94	Vermelho	Roxo	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Amaf32	Laranja	Roxo	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Amaf34	Laranja	Roxo	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo

Fonte: O autor

Tabela 14 – Análise quantitativa de sítios ativos ácidos de argila Na35 natural e ativadas.

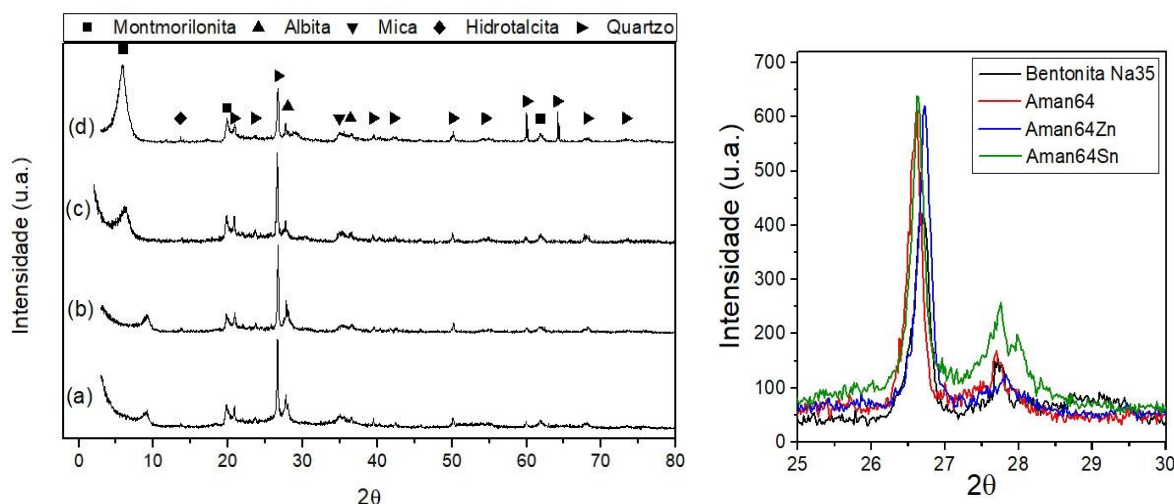
Amostras	Indicadores de Hammet						Totais
	Amarelo dimetil pK _a =2,9	Vermelho neutro pK _a =6,8	Azul de bromotimol pK _a =8,9	Fenolftaleína pK _a =9,3	2-4Dinitroanilina pK _a =18,4	4-Nitroanilina pK _a =1,0	
Bentonita Na35	0,0022(±0,0004)	0,0026(±0,0002)	-	-	-	-	0,0048(±0,0010)
Aman32	0,0469(±0,0064)	0,0811(±0,0105)	0,0756(±0,0098)	0,0478(±0,0049)	-	-	0,2514(±0,0057)
Aman34	0,0400(±0,0057)	0,1015(±0,0185)	0,0644(±0,0072)	0,0355(±0,0035)	-	-	0,1500(±0,0098)
Aman62	0,0421(±0,0059)	0,1919(±0,0203)	0,0869(±0,0111)	0,0483(±0,0066)	-	-	0,3692(±0,0207)
Aman64	0,0730(±0,0061)	0,2212(±0,0428)	0,0995(±0,0091)	0,0483(±0,0051)	-	-	0,4220(±0,0275)
Aman92	0,0507(±0,0084)	0,1675(±0,0050)	0,0577(±0,0058)	0,0384(±0,0035)	-	-	0,3143(±0,0186)
Aman94	0,0469(±0,0077)	0,1867(±0,0193)	0,0595(±0,0063)	0,0426(±0,0044)	-	-	0,3351(±0,0217)
Amaf32	0,1221(±0,0374)	0,3344(±0,0569)	0,2180(±0,0376)	0,1682(±0,0246)	-	-	0,8427(±0,0569)
Amaf34	0,1332(±0,0325)	0,3403(±0,0627)	0,5351(±0,0652)	0,1906(±0,0269)	-	-	1,1992(±0,0756)

5.3 CARACTERIZAÇÃO DE ARGILAS BENTONITAS Na35 PILARIZADAS

5.3.1 Difração de raios X (DRX)

Os resultados de DRX das amostras após a pilarização estão apresentados na Figura 36.

Figura 36 - Difratomogramas de raios X de amostras: a) Aman64Sn, b) Aman64Zn, c) Aman64 e d) bentonita Na35.



Fonte: O autor.

Pela análise dos difratogramas de raios X, Figura 36, notou-se que houve deslocamento do pico correspondente ao espaçamento basal $d_{(001)}$ nas amostras Aman64Sn e Aman64Zn (Tabela 15).

Tabela 15 - Cálculo do tamanho de cristalito (t) da amostra de bentonita Na35 e amostras pilarizadas utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1978).

Amostra	Montmorillonita 2θ (d_{001})	d_{001} (Å)	t (Å)
Bentonita Na35	7,00°	12,60	0,89
Aman64	7,78°	11,35	0,66
Aman64Sn	9,76°	9,08	1,57
Aman64Zn	9,52°	9,31	1,63

Fonte: O autor.

Neris et al., (2015) realizaram a impregnação de SnO_2 em bentonita, e afirmaram que o deslocamento do pico $d_{(001)}$ ocorre, provavelmente, devido perda de

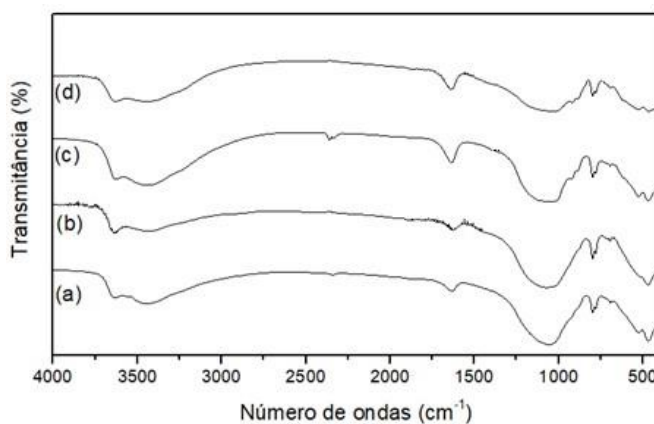
H₂O na região interlamelar após calcinação do material, alterando a distância interplanar basal. Fatimah, Wang e Wulandari, (2011) relatam que não observaram alterações significativas quando intercalaram ZnO em montmorillonita. Entretanto, os autores descrevem que ocorreu a formação de uma a nova fase em $2\theta = 31,6^\circ$, a fase wurtzita.

Neste trabalho não houve a formação de novas fases, quando comparados os difratogramas de raios X antes e após pilarização, Figura 36. Apenas observou-se alterações nas fases de montmorillonita ($2\theta = 27,6^\circ$), quartzo ($2\theta = 26,7^\circ$) e albita ($2\theta = 27,6^\circ$).

5.3.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier

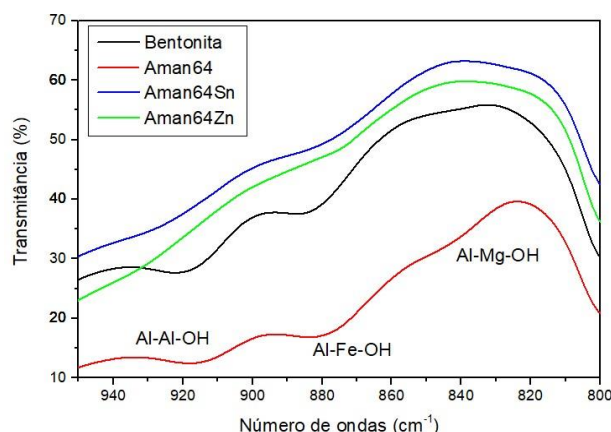
Os espectros FTIR das amostras pilarizadas são apresentados nas Figuras 37 e 38.

Figura 37 - Espectros de FTIR das amostras: (a) Aman64Sn, (b) Aman64Zn, (c) Aman64 e (d) bentonita Na35.



Fonte: O autor.

Figura 38 - Espectro de FTIR das amostras de bentonita natural, ativada (Aman64) e pilarizada (Aman64Sn e Aman64Zn).



Fonte: O autor.

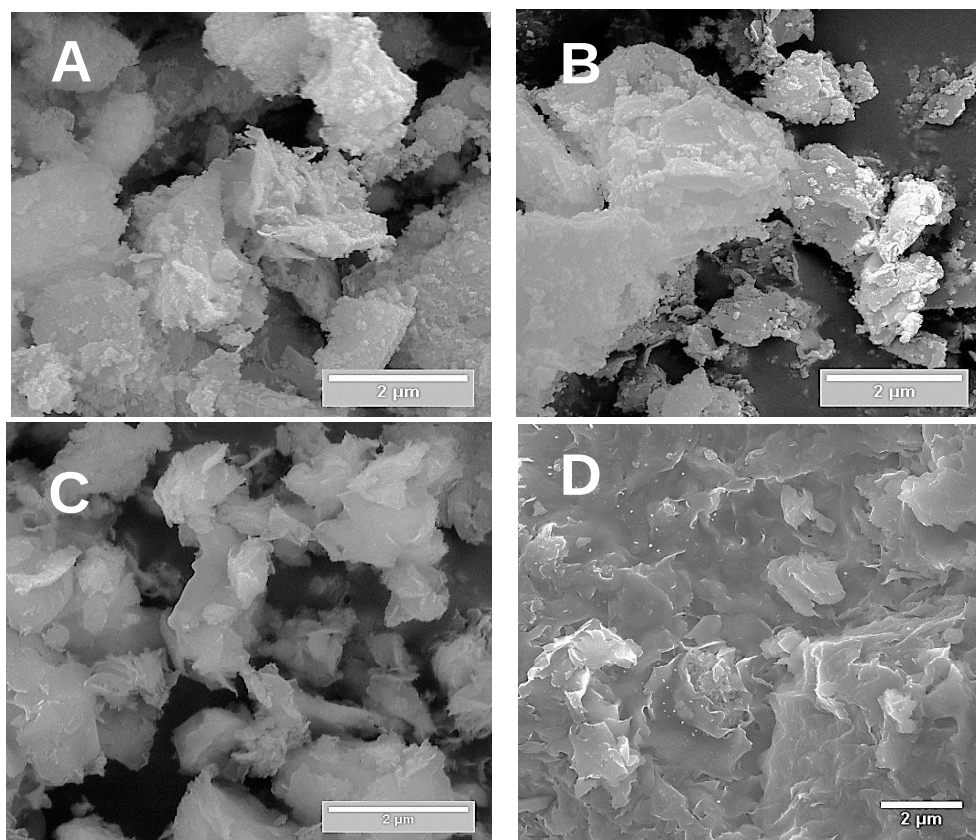
Como esperado, não se observou o surgimento de novas bandas após o processo de pilarização (Figuras 37 e 38). Entretanto, ocorreu alterações de intensidade de bandas localizadas em 520 cm^{-1} (Si-O-Al), 844 cm^{-1} (Al-Mg-OH), 878 cm^{-1} (Al-Fe-OH), 918 cm^{-1} (Al-Al-OH) e 1631 cm^{-1} (Si-O), a Figura 38. Também se destaca o maior alargamento na banda de 1043 cm^{-1} (Si-O-Si) para Aman64Sn e Aman64Zn. Cabe colocar que, bandas relativas às vibrações devido ao estiramento da ligação Sn-O também são localizadas na região de $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ (NYQUIST; KAGEL, 1971; ALMARIC-POPESCU; BOZON-VERDURAZ, 2001).

Segundo Neris, (2015), o não surgimento de novas bandas indica que o processo de pilarização não modifica diretamente as folhas de aluminossilicatos, esse resultado está de acordo com a análise do DRX.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A Figura 39 apresenta as imagens de MEV-FEG das bentonitas pilarizadas.

Figura 39 - Imagens de micrografia para (A) Aman64Sn, (B) Aman64Zn, (C) Aman64 e (D) bentonita Na35.



Fonte: O autor.

Nas Figuras 30 e 39 observou-se que todas as imagens apresentaram morfologia típica do argilomineral montmorillonita (filossilicatos), com formato de rosas e rosetas. Visualmente, supõe que todas as amostras apresentaram desordem de empilhamento das lamelas, possibilitando a formação de sílica amorfa presente no material devido à queda de cristalinidade.

A análise de EDS está expressa na Tabela 16, onde após as pilarizações detectou 4,72% de estanho para Aman64Sn e 4,36% de zinco para Aman64Zn em porcentagem atômica.

Tabela 16 - Composição elementar de amostras Aman64Sn e Aman64Zn.

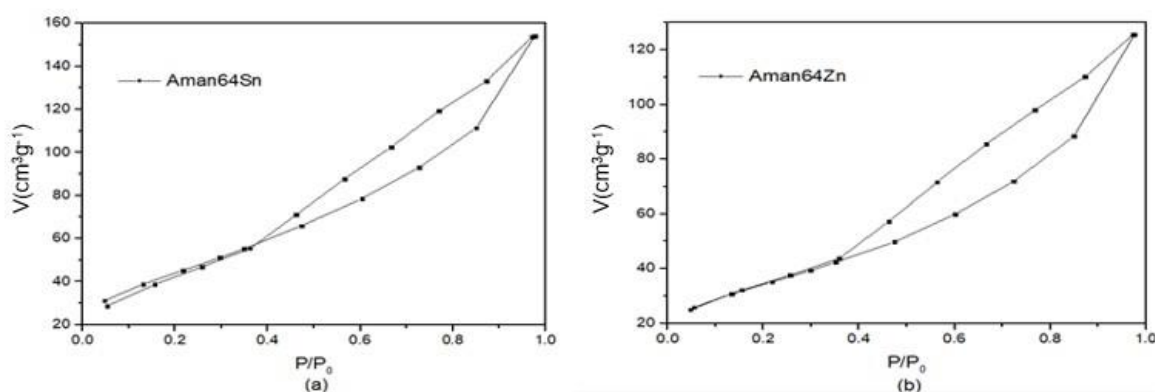
Amostras	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Sn	Total
Aman64Sn	33,77	0,14	0,67	11,65	38,01	0,17	0,11	0,09	6,76	-	4,72	100
Aman64Zn	38,11	0,34	0,52	11,63	34,00	0,13	0,14	0,15	10,66	4,36	-	100

Fonte: O autor.

5.3.4 Determinação de área superficial, volume e raio médio de poros por modelo BET

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de bentonita pilarizada são apresentadas na Figura 40. Pela avaliação dos resultados apresentados na Figura 40 notou-se que, segundo a IUPAC, as isotermas são do tipo IV e histereses do tipo H4 indicando materiais mesoporosos, cujo poros são estreitos. Gao, et al. (2014) obteve o mesmo resultado para a pilarização da montmorillonita.

Figura 40 - Isotermas de adsorção de nitrogênio para amostras: (A) Aman64Sn e (B) Aman64Zn.



Fonte: O autor.

Nota-se na Tabela 17 que as argilas pilarizadas obtiveram maiores valores de área superficial específica e raio médio de poros menores em relação ao material anterior (Aman64), o volume de poros de Aman64 e Aman64Sn são idênticos. Segundo Masui et al., (2014) esses valores variam conforme a definição da estrutura química da argila após a pilarização (Aman64), que continha uma fração de material amorfo.

Após os tratamentos ácidos e a entrada de zinco/estanho incorporadas entre as camadas de aluminossilicato de montmorillonita podem ser considerados como os quatro tipos seguintes: (1) íons metálicos isolados, (2) polímeros em cadeia de óxidos, (3) partículas de hidróxido de zinco ou estanho intercaladas nas camadas da unidade de aluminossilicatos empilhadas paralelamente e (4) partículas de hidróxido de zinco ou estanho cercado pelas camadas de aluminossilicatos desordenadas (MASUI et al., 2014).

Tabela 17 - Área superficial específica, raio médio e volume de poros para Aman64Sn e Aman64Zn.

Amostras	Área Su erficial (m ² g ⁻¹)	Específica Raio Médio de Poro (Å)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹)
Bentonita Na35	31,840	19,804	0,049
Aman64	146,342	18,268	0,233
Aman64Sn	147,436	16,660	0,223
Aman64Zn	126,998	16,645	0,187

Fonte: O autor.

5.3.5 Análise qualitativa e quantitativa de sítios ácidos

A Tabela 18 apresenta os resultados de análise qualitativa de sítios ácidos. As Tabelas 19 e 20 apresentam os resultados de análise quantitativa de sítios ácidos e acidez lixiviável, respectivamente.

Tabela 18 - Análise qualitativa de sítios ácidos de bentonita Na35 pilarizadas.

Amostras	Indicadores de Hammet					
	Amarelo dimetil pK _a =2,9	Vermelho neutro pK _a =6,8	Azul de bromotimol pK _a =8,9	Fenolftaleína pK _a =9,3	2-4Dinitroanilina pK _a =18,4	4-Nitroanilina pK _a =1,0
Aman64Sn	Vermelho	Roxo	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo
Aman64Zn	Vermelho	Roxo	Rosa	Incolor	Amarelo	Amarelo

Fonte: O autor.

Tabela 19 – Análise quantitativa de sítios ácidos de bentonita Na35 pilarizadas.

Amostras	Indicadores de Hammet						Totais
	Amarelo dimetil pK _a =2,9	Vermelho neutro pK _a =6,8	Azul de bromotimol pK _a =8,9	Fenolftaleína pK _a =9,3	2-4Dinitroanilina pK _a =18,4	4-Nitroanilina pK _a =1,0	
Aman64Sn	0,2352(±0,0125)	0,1568(±0,0096)	0,1920(±0,0100)	0,1176(±0,0084)	-	-	0,7016(±0,0309)
Aman64Zn	0,1588(±0,0108)	0,1960(±0,0118)	0,2744(±0,0146)	0,3920(±0,0162)	-	-	1,0212(±0,0641)

Fonte: O autor

Tabela 20 – Acidez lixiviável de bentonita Na35 pilarizadas.

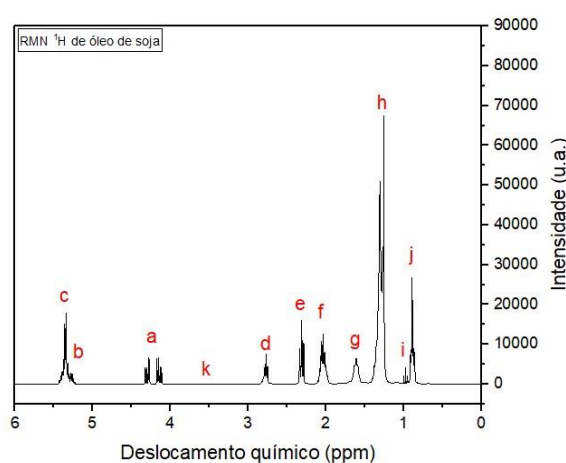
Amostras	Acidez lixiviável (m mol g ⁻¹)
Aman64Sn	0,22510 (±0,00093)
Aman64Zn	0,23412 (±0,00151)

Fonte: O autor.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL DE ÓLEO DE SOJA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H .

Com o objetivo de utilizar os catalisadores heterogêneos de argila bentonita modificada foi realizada a reação de transesterificação utilizando como matériaprima óleo de soja comercial. Inicialmente o óleo comercial de soja foi caracterizado por RMN de ^1H como mostra a Figura 41.

Figura 41 - Espectro de ^1H RMN de óleo de soja comercial



Fonte: O autor.

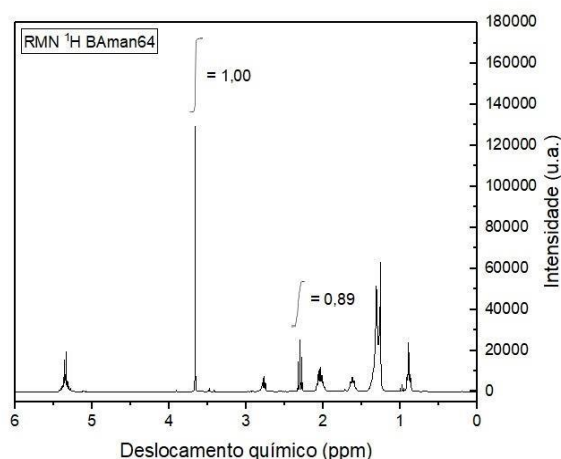
Pela análise do Espectro de RMN de ^1H observaram-se os principais picos que caracterizam o triacilglicerídeo, principal componente do óleo. Em especial foram observados na região de deslocamento (4,0 a 4,5ppm) os sinais correspondentes aos H (CH_2 glicerólicos) denominados como **a**. A presença ou ausência destes picos indicará se a reação de transesterificação ocorreu, pois quando o biodiesel é obtido desta maneira, os hidrogênios glicerólicos não farão parte da molécula do éster metílico de ácido graxo.

Os catalisadores utilizados na reação de transesterificação para obtenção do biodiesel por catálise heterogênea foram as argilas modificadas Aman64, Aman64Sn e Aman64Zn. Os produtos obtidos foram nomeados conforme cada catalisador utilizado (BAman64, BAman64Sn e BAman64Zn, respectivamente).

Os produtos da reação de transesterificação por catálise heterogênea foram analisados por RMN de ^1H e os Espectros de RMN de ^1H são mostrados nas figuras 46, 47 e 48.

A Figura 42 mostra o Espectro de RMN de ^1H correspondente ao produto da transesterificação do óleo de soja comercial utilizando o catalisador Aman64 que corresponde à argila ativada com ácido nítrico.

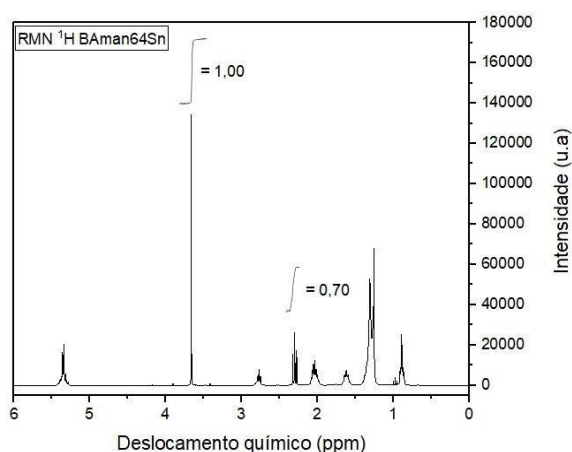
Figura 42 - Espectro de ^1H RMN de BAman64.



Fonte: O autor.

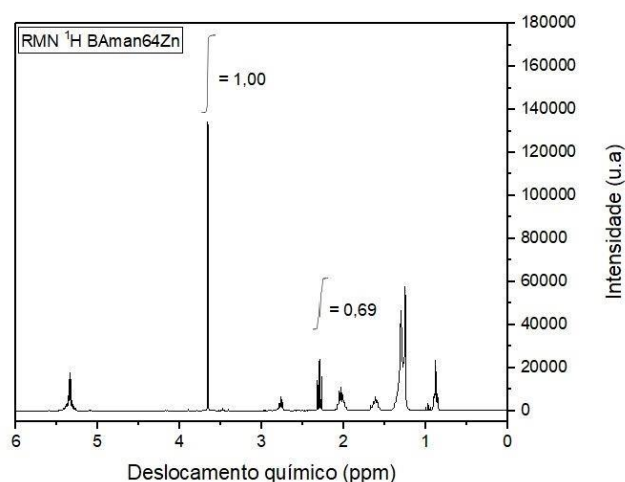
A Figura 43 mostra o Espectro de RMN de ^1H correspondente ao produto da transesterificação do óleo de soja comercial utilizando o catalisador Aman64Sn que corresponde à argila ativada com ácido nítrico e pilarizada com cloreto de estanho.

Figura 43 - Espectro de ^1H RMN de BAman64ZSn



Fonte: O autor.

A Figura 44 mostra o Espectro de RMN de ^1H correspondente ao produto da transesterificação do óleo de soja comercial utilizando o catalisador Aman64Zn que corresponde à argila ativada com ácido nítrico e pilarizada com acetato de zinco.

Figura 44 - Espectro de ^1H RMN de BAman64Zn.

Fonte: O autor.

Se comparamos os espectros das Figuras 41 e 42, 43 e 44 observa-se que os sinais correspondentes aos picos dos hidrogênios glicéricos (4,0 a 4,5ppm) estão ausentes nos espectros das Figuras 42, 43 e 44, e isto significa que o triacilglicerídeo reagiu para fornecer o produto da transesterificação, ou seja, o biodiesel. A presença do biodiesel foi constatada nos três espectros pelo aparecimento de um singlete em 3,7 ppm. Este sinal corresponde aos hidrogênios metílicos da metoxila ($-\text{OCH}_3$) que somente se encontra no biodiesel.

Através da equação (6) foi possível calcular, nos três casos, a taxa de conversão do triacilglicerídeo em ésteres metílicos de ácidos graxos comparando as integrais dos sinais da metoxila (I_{ME}) e a integral do sinal correspondente aos hidrogênios metilénicos em posição vizinha à carbonila ($I_{\alpha\text{-CH}_2}$) (RUSCHEL et al., 2016).

A Tabela 21 mostra a taxa de conversão em ésteres das amostras após a polarização.

Tabela 21 -Conversão de ésteres para BAman64, BAman64Sn e BAman64Zn.

Amostras	I_{ME}	$I_{\alpha\text{-CH}_2}$	$C_{ME} (\%)$
BAman64	1,00	0,89	74,9
BAman64Sn	1,00	0,70	95,2
BAman64Zn	1,00	0,69	96,6

Fonte: O autor.

Observa-se na Tabela 21 que quando a argila ativada foi utilizada como catalisador na reação de transesterificação de produção e biodiesel, a taxa de conversão foi de 74,9% e ao empregar as argilas pilarizadas houve um aumento significativo na taxa de conversão. Entretanto, somente com argila pilarizada com zinco obteve-se uma taxa de conversão de 96,6%, dentro da exigência da ANP (mínima 96,5%).

5.5 CARACTERIZAÇÃO DA PROPRIEDADE CLARIFICANTE DAS ARGILAS MODIFICADAS

Com o objetivo de verificar também a capacidade das argilas modificadas, obtidas neste trabalho, em clarificar óleos residuais foram realizadas análises da qualidade de um óleo residual coletado em um supermercado da região de Ponta Grossa. Posteriormente foram determinadas as porcentagens de clarificação utilizando a técnica de UV-Vis.

Na Tabela 22 estão apresentados alguns parâmetros físico-químicos determinados do óleo residual coletado comparados com o óleo de soja comercial.

Tabela 22 - Índice de acidez, índice de iodo e teor de umidade de óleo vegetal residual e comercial.

Análise	Amostras	
	Óleo residual	Óleo comercial
Índice acidez (mg KOH g ⁻¹)	10,97 (±0,12)	0,18 (±0,05)
Índice iodo (mg/KI/g)	67,71 (±0,11)	125,74 (±0,15)
Teor de umidade (%)	0,21 (±0,30)	0,16 (±0,01)

Fonte: O autor.

Pelos resultados da Tabela 22 foi possível observar que o óleo residual apresentou alto valor de índice de acidez em comparação ao óleo comercial, isso pode ser originado através da formação de ácidos graxos livres após submetido a altas temperaturas no processo de fritura de alimento, esse fator dificulta a produção de biodiesel à medida que os ácidos graxos livres podem prejudicar as reações de transesterificação, principalmente quando submetido catálise homogênea básica possibilitando formação de sabões (CANESIN et al., 2014).

O teor de umidade do óleo residual apresentou valores acima do padrão de qualidade estabelecido pela ANP. Esse parâmetro é um fator importante no controle

de qualidade devido ao favorecimento da proliferação e crescimento de microorganismos, causando corrosões durante armazenamento (CANESIN et al., 2014).

Analisando os valores apresentados na Tabela 22 verificou-se que o óleo residual necessita de um tratamento prévio para ser utilizado como matéria-prima na produção de biodiesel. Portanto, neste trabalho utilizou-se a argila modificada para pré-tratamento do óleo residual em processo conhecido como clarificação.

5.6 PRÉ-TRATAMENTO DO ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

Com o intuito de favorecer as condições para que ocorra a reação de transesterificação para obter biodiesel, o óleo residual utilizado como matéria-prima foi submetido a um pré-tratamento empregando a argila bentonita Na35 natural modificada e pilarizada. Os resultados deste pré-tratamento são mostrados na Tabela 23.

O óleo residual de fritura resultante do pré-tratamento com as argilas foi analisado através da técnica de espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta Visível. Foram observadas bandas de absorção na região de 300 nm e 315 nm. Essas bandas indicam a presença de carotenos cujas bandas de absorção são observadas na região de 300-500 nm quando a amostra é diluída em n-hexano (UENOJO et al., 2007), a eficiência da clarificação foi determinada utilizando a equação (5) nestas regiões espectrais. Não foram observadas bandas de outros grupos funcionais.

Tabela 23 - Índice de acidez de óleo residual e clarificado e porcentagem de clarificação utilizando as amostras obtidas neste trabalho.

Amostras	Índice de acidez (mg KOH g ⁻¹)	Clarificação (%)	
		300nm	315nm
Bentonita Na35	9,42 (±0,05)	3,2	0,9
Aman32	8,55 (±0,04)	32,8	28,4
Aman34	8,65 (±0,06)	35,4	29,6
Aman62	8,62 (±0,07)	22,9	19,5
Aman64	8,38 (±0,05)	19,2	16,8
Aman92	8,01 (±0,05)	11,9	8,6
Aman94	8,22 (±0,02)	18,5	12,2
Aman64Sn	8,23 (±0,05)	32,4	25,6
Aman64Zn	8,31 (±0,06)	31,6	22,8

Fonte: O autor.

Pelos dados da Tabela 23, observou-se que ao tratar as amostras de óleo residual de frituras houve pouca influência no índice de acidez. Em relação ao processo de clarificação a maior percentagem de clarificação ocorreu quando utilizada a argila ativada Aman34 (35,4%).

6 CONCLUSÃO

A técnica de ativação da argila bentonita Na35 com ácido nítrico e ácido fosfórico em diferentes condições alterou as propriedades estruturais da mesma, desta maneira, ocasionado aumento de volume de poros e elevação da área superficial específica, no qual foi mais notável nas amostras ativadas com maior concentração de ácido nítrico e tempo reacional. A modificação observada nas propriedades texturais e na estrutura das argilas refletiram no comportamento térmico das amostras ativadas. Para ativações com ácido fosfórico foram observadas alterações mais significativas na estrutura do argilomineral, provavelmente, devido a um colapso da estrutura.

O processo de pilarização resultou em amostras com maiores valores de área superficial específica e raio médio de poros menores em relação as amostras ativadas. Os produtos da reação de transesterificação por catálise heterogênea com as argilas pilarizadas foram superiores a natural e ativada conforme análise por RMN de ^1H , os resultados indicaram uma porcentagem de conversão de 74,9% para amostra ativada (Aman64), 95,2% para amostra pilarizada com estanho (Aman64Sn) e 96,6% com zinco (Aman64Zn). Nas reações de transesterificação, ambas argilas modificadas apresentaram uma atividade catalítica superior à amostra natural, demonstrando que a ativação ácida e posterior pilarização foram vantajosas para o processo de catálise.

Em relação ao processo de clarificação a maior porcentagem de clarificação ocorreu quando utilizada a argila ativada Aman34 (35,4%) diminuindo o índice de acidez para 8,65mg KOH g⁻¹.

REFERÊNCIAS

- ALMALRIC-POPESCU, D.; BOZON-VERDURAZ, F. Catal. Today 70, 1-3 V.139, 2001.
- ALOTHMAN, Z. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v.5, n.12, p.2874-2902, 2012.
- ALPYTEKIN, E.; CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**. v.34, n.11, p.2146-2154, 2014.
- ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo Gás Natural e Biocombustível: 2018. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, p. 264, 2018.
- ANTUNES, W.M.; VELOSO, C.D.O.; HENRIQUES, C.A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v.133-135, p.548-554, 2008.
- ARANDA, D.A.G.; GONÇALVES, J.A.; PERES, J.S.; RAMOS, A.L.D.; MELO, C.A.R.; ANTUNES, J.O.A.C.; FURTADO, N.C.; TAFT, C.A. The use of acids, niobium oxide, and zeolites catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709-716, 2009.
- ARANSIOLA, E.F.; OJUMU, T.V.; OYEKOLA, O.O.; MADZIMBAMUTO, T.F.; IKHU-OMOREGBE, D.I.O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.
- ASHWATH, N.; Evaluating biodiesel potencial of Australian Native an naturalised plant species. **North Rockhampton: Rirdc**, 2010. 96 p.
- ASMT, American Society For Testing And Materials. **D5768-02**: Standard Test Method for Determination of Iodine Value of Tall Oil Fatty Acids. 3 ed. United States: International, 2014. 3p.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High Quality Biodiesel and its Diesel Engine Application: A Review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, v.14, p.1999-2008, 2010.
- BAYRAM, H., ÖNAL, M., YILMAZ, H., SARIKAYA, Y. Thermal analysis of a white calcium bentonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 101:873-879. 2010.
- BENESSERE, V.; CUCCIOLITO, M.E.; ESPOSITO, R.; LEGA, M.; TURCO, R.; RUFFO, F.; SERGIO, M.S. A novel and robust homogeneous supported catalyst for biodiesel production. **Fuel**, v. 171, n. 69, p.1-4, 2016.
- BERTELLA, F.; SCHWANKE, A.J.; WITTEE LOPES, C.W.; PENHA, F.G. Estudo da ativação ácida de uma argila Bentonita. **Perspectiva**, v. 34, n. 127, p. 105-111, 2010.

BREEN, C.; MADEJOVA, J.; KOMADEL, P. Characterization of moderately acid-treated, size-fractionated montmorillonites using IR and MAS NMR-spectroscopy and thermal-analysis. **Journal of Materials Chemistry**, v.5, p. 469–474, 1995.

BRIGATTI, M.F.; GALAN, E.; THENG, B.K.G. Structures and Mineralogy of Clays Minerals. **Developments in Clay Science**, v.1, p.19-86, 2006.

CAGLAR, B.; AFSIN, B.; TABAK A.; EREN, E. Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement. **Chemical Engineering Journal**, v.149, n. 1-3, p.242–248, 2009.

CANESIN, E.A.; OLIVEIRA, C.C.; MATSUSHITA, M.; DIAS, L.F.; PEDRÃO, M.R.; SOUZA, N.E. Characterization of residual oils for biodiesel production. **Electronic Journal of Biotechnology**, v.17, n.1, p.39-45, 2014.

CARLSON, L. **Bentonite Mineralogy**: Part 1: Methods of Investigation-ali terature Review Part 2: Mineralogical Research of Selected Bentonites. Edição única, 2004.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. Editora Universidade de São Paulo. 1981.
CLEMENTE, M. das G; ABRE, L. R. de; PINTO, S. M; REZENDE, C. P. A. Perfil dos Ácidos Graxos de “Manteigas de Garrafa” produzidas na região de Salinas – Minas Gerais. **Ciência e Agrotecnologia, Lavras**, v. 33, n. 6, p. 1615-1620, 2009.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P.S.; SANTOS, H.S. Argilas especiais: Argilas quimicamente modificadas – Uma Revisão. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1282-1294, 2007.

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.

CULLITY, B.D. **Elements X-ray Diffraction**. Massachusetts: Addison-Wembley Publishing Company, Inc., segunda edição, 1978, p.102.

DABDOUB, M. J., BRONZEL, J. L., RAMPIN, M. A. Biodiesel: a critical overview on the current status and perspectives at the academy and industry. **Química Nova**, 32, 3, 2009.

DALLA ROSA, C; OLIVEIRA, D. de, VLADIMIR OLIVEIRA, J. **The role of organic solvent amount in the lipase-catalyzed biodiesel production**. *Ciência e Tecnologia de Alimento*, ISSN 0101-2061, 2008.

DAMY, P.C.; JORGE, N. Determinações físico-químicas do óleo de soja e gordura vegetal hidrogenada durante o processo de fritura descontínua. **Brazilian Journal of Food and Technology**, v.6, n.2, p.251-271, 2003.

DOS SANTOS, C.P.F.; MELO, D.M.A; MELO, M.A.F.; SOBRINHO, E.V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, v. 308, n.48, p.178-182, 2002.

DRACHMAN, S.R.; ROCH, G.E.; SMITH, M.E. Solid state NMR characterization of the thermal transformation of Fuller's Earth. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v.9, p.257-267. 1997.

EISAZADEH, A.; KASSIM, K.A.; NUR, H. Solid-state NMR and FTIR studies of lime stabilized montmorillonitic and lateritic clays. **Applied Clay Science**. V.67-68 n. p.5-10, 2012.

FAGHIHIAN, H., MOHAMMADI, M.H. Surface properties of pillared acid-activated bentonite as catalyst for selective production of linear alkylbenzene. *Applied Surface Science*, v. 264, p. 492-499, 2013.

FATIMAH, I.; WANG, S.; WULANDARI, D. ZnO/Montmorillonite for catalytic and photochemical degradation of methylene blue. **Applied Clay Science**, v.53, p.553-560, 2011.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea**, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FOLETTTO, E.L., PAZ, D.S, GÜNDEL, A. Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 1, p. 169, 2011.

FRAILE, J.M.; GARCÍA, N.; MAYORAL, J.A.; PIRES, E.; ROLDÁN, L. The influence of alkaline metals on the Strong basicity of Mg-Al mixed oxides: The case of transesterification reactions. **Applied Catalysis A: General**, v.364, p.87-94, 2009.

FREIRE, P. C. M; MANCINI-FILHO, J.; FERREIRA, T. A. P. C. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, v.26, n.3, p.353-368, 2013.

FUKUDA, H; KONDO, A; NODA, H. **Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils**. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

GAO, Y.; LI, W.; SUN, H.; ZHENG, Z.; CUI, X.; WANG, H.; MENG, F.; A facile in situ pillaring method—the synthesis of Al-pillared montmorillonite. **Applied Clay Science**, v.88-89, p.228-232, 2014.

GARCILASSO, V. P. Análise entre processos de matérias-primas para produção de biodiesel. f. 373. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

GELBARD, G; BRÈS, O; VARGAS, R. M; VIELFAURE, F; SCHUCHARDT, U. F. ¹H Nuclear Magnetic Resonance Determination of the Yield of the Transesterification of Rapeseed Oil with Methanol. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995.

GEORGOGIANNI, K.G.; KATSOLIDS, A.K.; POMONIS, P.J.; MANOS, G.; KONTOMINAS, M.G. Transesterification of rapessed oil for the production of biodiesel

using homogeneous and heterogeneous catalysis. **Fuel Processing Technology**, v.90, n.36, p.1016-1022, 2009.

GHARBY, S; HARHAR, H; BOULBAROUD, S; BOUZOUBAÂ, Z; MADANI, N. et, CHAFCHAOUNI, I; CHARROUF, Z. The stability of vegetable oils (sunflower, rapeseed and palm) sold on the Moroccan market at high temperature. **International Journal of Chemical and Biochemical Sciences**, v. 5, p. 47-54, 2014.

GONZALES, J.D.L.; SAENZ, A. R.; REINOSO, F. R.; CALAHORO, C. V.; HERRERA, L. Z. Activación de una sepiolita con disoluciones diluidas de NO₃ H y posteriores tratamientos térmicos. I: Estudio de la superficie específica. **Clay Minerals**, v.16, p.103–113, 1981.

GOUGEON, R.D.; REINHOLDT, M.; DELMOTTE, L.; MIEHÉ-BRENDLÉ, J.; JEANDET, P. Solid-state NMR investigation on the interactions between a synthetic montmorillonite and two homopolypeptides. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**. v.29, n.4, p.322-329, 2006.

HAAS, M. J; PIAZZA, G. J; FOGLIA, T. A. **Enzymatic approaches to the production of biodiesel fuels**. *Lipid biotechnology*, Nova York, Basel: Marcel Dekker, p. 587-599, 2002.

HARTMAN,L; LAGO, R.C. A. **Rapid preparation of fatty acid methyl ester from lipids**. Londres : Lab. Pract; v. 22, p. 475-476, 1973

HE, H.; GUO, J.; XIE, X.; LIN, H.; LI, L. A microstructural study of acid-activated montmorillonite from Choushan, China. **Clay Minerals**, v. 37, p. 337–344, 2002.

HE, H.; WANG, T.; ZHU, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. **Fuel**, v.83, p.442-447, 2007.

IAL, Instituto Adolfo Lutz. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4ª Ed. versão eletrônica. São Paulo, 2008.

JIN, T., ZHANG, S.,LI, T. Transesterification of β -ketoesters with alcohols catalyzed by montmorillonite K-10. **Green Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 32-34, 2002.

KARNLAND, Ola. **Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control**. Clay Technology AB (Technical Report TR – 10 - 60). Edição única, 2010.

KNOTHE, G.; RAZON, L. F. Biodiesel Fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.58, p.36-59. 2016.

LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C; CRUZ, R.S. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos. **Química Nova**. V.32, N.6, p.1596-1608, 2009.

LUCKHAM, P.F; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 82, n. 1–3, p. 43-92, 1999.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U., Argilas Pilarizadas – Uma Introdução. **Química Nova**, v.22, n.1, p.104-109, 1999.

MANDEJOVA, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational. Spectroscopy**, v. 31, p. 1-10, 2003.

MARQUES, M. C; NACIUK, F. F; MELLO, A. M. de S; SEIBEL, N. M; FONTOURA, L. A. M. et al. Determinação do teor de ésteres graxos em biodiesel metílico de soja por cromatografia gasosa utilizando oleato de etila como padrão interno. **Química Nova**, v. 33, n. 4, p. 978-980, 2010.

MASUI, Y.; WANG, J.; TERAMURA, K.; KOGURE, T.; TANAKA, T.; ONAKA, M. Unique structural characteristics of tin hydroxide nanoparticles-embedded montmorillonite (Sn-Mont) demonstrating efficient acid catalysis for various organic reactions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.198, p.129-138, 2014.

MCCABE, R.W; ADAMS, J M. **Developments in Clay Science**: Elsevier, v.5, 2013

MEDEIROS, K.A. Sumário Mineral 2015, **Departamento Nacional de Produção Mineral**, v.35, p.30-31, 2016.

MELERO, J.A.; BAUTISTA, L.F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; SÁNCHEZ-VAZQUEZ, R. Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15/bentonite catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.145, p.197-204, 2013.

MELONI, D.; MONACI, P.R; CUTRUFELLO, M.G.; ROMBI, E.; FERINO, I. Transesterification of Jatropha curcas oil and soybean oil on Al-SBA-15 catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. V.184, n.5., p.163-173. 2015.
MME, Ministério de Minas e Energia. **Perfil da Bentonita**, 2008.

MORETTO, E.; FEET, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. São Paulo: Varela, 1998. p.158.

MORONTA, A. Catalytic and adsorption properties of modified clay surfaces. Interface Sci. Technol., **Clay Surfaces**, v.1, p.321-344, 2004.

NASCIMENTO, AR, Alves, JABR, Melo, MADF; Melo, DMDA, Souza, MJB, Pedrosa, AMG. Effect of the Acid Treatment of Montmorillonite Clay in the Oleic Acid Esterification Reaction. **Materials Research**, v.18, n.2, p.283–287. 2015

NERIS, A.M.; ARAÚJO, D.; CAVALCANTE, Y. FARIAS, A.F.F.; MOURA, K.F.; CUTRIN, A.A.; NASCIMENTO, J.D.S.S.; LONGO, E.; SOUZA, A.G.; SANTOS, M.G. Avaliação de argilas pura e impregnada com SnO₂ como catalisador para a produção de biodiesel. **Cerâmica**, v.61, p.323-327, 2015.

NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800-45 cm⁻¹), Acad. Press. Inc., New York, EUA, 1971.

O'DELL, L.A.; SAVIN, S.L.P.; CHADWICK, A.V.; SMITH, M.E. A ^{27}Al MAS NMR study of a sol-gel produced alumina: Identification of the NMR parameters of the θ - Al_2O_3 transition alumina phase. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**. V.31, n.4, p.169-173, 2007.

OLIVEIRA, F. C.; COELHO, S. T. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**. V.75, p. 168-179. 2017.

ÖNAL M, SARIKAYA Y. Preparation and characterization of acid-activated bentonite powders. **Powder Technology**. V.172, p.14–18, 2007

OTERA, J. **Transesterification**. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 1449-1470, 1993.

PATRÍCIO, J. S.; HOTZA, D.; JÚNIOR, A. N. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p.171-178, 2014.

PÉREZ, A.; MONTES, M.; MOLINA, R.; MORENO, S. Modified clays as catalysts for the catalytic oxidation of ethanol. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 18–24, 2014.

PERGHER, S.B.C.; DETONI, C.; MIGNONI M.L. **Materiais Laminares Pilarizados: Preparação, Caracterização, Propriedades e Aplicação**. Edifapes. p.11-30. 2005.

PETTI, S., MADEJOVA, J. Chapter 2.7 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In: FAÍZA, B. e GERHARD, L. (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, v. 5, 2013. p.213-231.

PINTO, F.V. **Boletim Mensal Do Biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal_do_Biodiesel/2017/Boletim_Biodiesel_FEVEREIRO_2017.pdf>. Acesso em: 16 fev. 2018., 2017. Production, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46 (20), pp 6379–6384, 2007.

RAMOS, L.P.; SILVA, F.R.; MANGRICH, A.S.; CORDEIRO, C.S. Tecnologias da Produção de Biodiesel. **Revista virtual da Química**, v.5, n.3, p.15-38, 2011.

REED, B.P., HARRIS, K.E., WANNENMACHER, N.A. **Heterogeneous catalyst**. WO2009US01425 20090303, n. US20090736007 20090303 p. 32, 2009.

REZENDE, M.J.C. **Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel**. 154 Dissertação (Doutora). Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

RODRIGUES, M.G.F., PEREIRA, K.R.O., DIAZ, F.R.V. Preparation and characterization of chemically activated clays for use in catalysis. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 260-263, 2006.

RUSCHEL, C.F.C.; FERRÃO, M.F.; SANTOS, F.P.; SAMIOS, D. Otimização do Processo de Transesterificação em Duas Etapas para Produção de Biodiesel Através do Planejamento Experimental Doehlert. **Química Nova**. v.39, n.3, p.267-272, 2016.

SALEM, A.; KARIME, L. Physico-Chemical variation in bentonite by sulphuric acid activated. **Korean Journal Chemical Engineering**. V.26, n.4, p.980-984, 2009.

SANTOS, P.D.S. **Ciência e tecnologia de argilas**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1989. 410.

SEMWAL, S., ARORA, A.K., BADONI, R.P., TULI, D.K. Biodiesel production using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2151-2161, 2011.

SERIO M. D.; COZZOLINO, M.; GIORDANO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; SILVA, F.C.; FERREIRA, V.F.; RIANELLI, R.S; PERREIRA, W.C. Natural clays as efficient catalyst for transesterification of β -keto esters with carbohydrate derivatives. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 7, p. 1165-1168, 2002.

SILVA, P.R.F.; FREITAS, T.F.S. Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível. **Ciência Rural**, v.38, n.3, p.843-851, 2008.

SILVA, T.A.R.; NETO, W.B. Estudo da Redução de acidez de óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista Virtual da Química**, Rio de Janeiro, v.5, n.5, p. 828-839, 2013.

STEUDEL, A.; BATENBURG, L. F.; FISCHER, H. R.; WEIDLER, P. G.; EMMERICH, K. Alteration of swelling clay minerals by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1-2, p. 105–115, 2009.

STUCKI, J.W. Chapter 11 - Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals. In: FAÍZA, B. e GERHARD, L. (Ed.). **Developments in Clay Science: Elsevier**, v. 5, 2013. p.559-611.

SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, A.L.F; RODRIGUES, J.P.; ALVES, M.B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, v.32, n.3, p.768-775, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.

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

TKAC, I.; KOMADEL, P.; MÜLLER, D. Acid-treated montmorillonites - A study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. **Clay Minerals**, v.29, p.11-19, 1993.

TOMIĆ, Z.P., ANTIĆ-MLADENOVIĆ, S.B., BABIĆ, B.M., VESNA, P.H.A., ALEKSANDAR, D. R., SVJETLANA, C. B. Modification of smectite structure by sulfuric acid and characteristics of the modified smectite. **Journal of Agricultural Sciences**, v. 56, n. 1, p. 25, 2011.

TYAGI, B.; CHUDASAMA, C. D.; JASRA, R. V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR. **Spectroscopy. Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.64, n.2, p. 273–278, 2006.

UENOJO, M.; ROBERTO, M.; JUNIOR, M.; PASTORE, M. Carotenóides: Propriedades, Aplicações e Biotransformação para Formação de Compostos de Aroma. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 616–622, 2007.

ULLAH, F. et al. Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production. **Journal of the Energy Institute**. V.89, n.2, p. 282-292, 2016.

URSU, A.V.; JINESCU, G.; GROS, F., NISTOR, I.D.; MIRON, N.D.; LISA, G.; SILION, M.; DJELVEH, G.; AZZOUZ, A. Thermal and chemical stability of Romanian bentonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.106, p.965-971, 2011.

VIOMAR, A. **Estudo das Variáveis da Produção de Biodiesel**. 76 p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) Universidade Estadual do Centro-Oeste, UNICENTRO. Guarapuava, PR. 2013.

WIJSEN, F.; KOCH, B.; ROCHA, J.; ESCULCAS, A.; LIÉGEOIS-DUYCKAERTS, M.; RULMONT, A. Texture and Structure of Amorphous Co-Precipitated Silica-Aluminum Phosphate Catalyst Supports. **Journal of Catalysis**, v. 177, p. 96–104, 1998.

XIE, G.; LUO, P.; DENG, M.; SU, J.; WANG, Z.; GONG, R.; XIW, J.; DENG, S.; DUAN, Q.; Intercalation behavior of branched polyethyleneimine into sodium bentonite and its effect on rheological properties. **Applied clay science**, v.141, p.95-103. 2017.

ZATTA, L., NEPEL, A.; BARISON, A.; WYPYCH, F. Montmorillonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico. **Química Nova**, v.35, n.9, p.1711–1718, 2012.

ZHANG, Y, LIU, Q, WU, Z, ZHANG, Y. Thermal behaviour analysis of two bentonite samples selected from China. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v.121, p.1287-1295, 2015.

ZSCHAU, W. Bleaching of edible fats and oils. **Eur. j. Lipid Sci. technol.**, v. 103, p. 505–508, 2001.

ANEXO – Boletim técnico da Schumacher para bentonita Na35



BOLETIM TÉCNICO

Produto: NA 35

Bentonita Sódica Natural

Fórmula Química: $O_2Al_34SiO_2H_2O$

Tipo: Branca Natural sem Aditivos

Uso: Industrial

PROPRIEDADES QUÍMICAS TÍPICAS

	Unidade	Especificação
SiO ₂	%	60,29
Al ₂ O ₃	%	18,18
Fe ₂ O ₃	%	5,21
CaO	%	1,67
Na ₂ O	%	3,14
K ₂ O	%	0,82
MnO	%	0,02
TiO ₂	%	0,37
MgO	%	1,14
P ₂ O ₅	%	0,05
PF	%	5,90
PH	-	8 - 11
Umidade	%	8 - 12

PROPRIEDADES FÍSICAS TÍPICAS

	Unidade	Especificação
Inchamento	ml/2g	30 - 35
Retenção # 200	%	15 - 20
Superfície Específica	m ² /g	32 - 50
Peso Específico	g/cm ³	2,22
Densidade Aparente #200	g/cm ³	1,30-1,40

Observações: Produto inócuo, estável e não tóxico
Embalagem: Saco de polipropileno de 50Kg

Rua Ely Leite Urdapileta, 91 - Bairro Humaita - CEP 90250-120

Porto Alegre - RS Fone: (51) 3346-8862 / 3346-8794

www.schumacherinsumos.com.br

e-mail: schumachercomercial@terra.com.br