



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE QUÍMICA

**MAYARA SANTOS LEITE**

**PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS  
MARANHENSES.**

São Luís

2016

**MAYARA SANTOS LEITE**

**PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS  
MARANHENSES.**

Monografia, apresentada ao Curso de Química da  
Universidade Federal do Maranhão como requisito  
para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Sirlane Aparecida Abreu  
Santana.

São Luís

2016

Leite, Mayara Santos.

Purificação de biodiesel utilizando argilas organofílicas maranhenses / Mayara Santos Leite. - 2016.  
73 f.

Orientador(a): Sirlane Aparecida Abreu Santana.

Monografia |(Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, Auditorio do LPQA-UFMA, 2016.

1. Adsorvente. 2. Argilas. 3. Biodiesel. I. Santana, Sirlane Aparecida Abreu. II. Título.

MAYARA SANTOS LEITE

PURIFICAÇÃO DE BIODIESEL UTILIZANDO ARGILAS ORGANOFÍLICAS  
MARANHENSES.

Aprovada em: 25/08/2016

CONCEITO: 9,5

Esta monografia foi julgada adequada à obtenção de grau de Bacharel em Química e aprovada em sua forma final pelo Curso de Química da Universidade Federal do Maranhão.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Sirlane Aparecida Abreu Santana (Orientadora)

Departamento de Química - UFMA



---

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima.

Departamento de Química - UFMA



---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Cristiana Alves Lacerda.

Departamento de Química - UFMA

*Aos meus pais, Linguinalva de Jesus Santos e José de Ribamar Leite Filho, e à  
meus irmãos por serem as pessoas mais importantes da minha vida.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que tem feito de mim instrumento de sua vontade, sustentando-me e guiando meu caminho ao longo de toda a minha vida.

A minha mãe, Linguinalva, por sua força e coragem sobre-humanas, que tanto admiro por nunca desistir para eu ter educação e ver esse momento finalmente chegar.

A minha irmã, Nayara, meu exemplo de pessoa e mulher, a quem amo e busco quando mais preciso de força para seguir em frente.

A meu irmão, Ítalo, agradeço pela confiança, apoio e por acreditar que unidos somos sempre mais fortes.

A vocês do Liceu Maranhense, amigos queridos que trazem alegria, carinho e leveza a minha vida: Adriano Jardel, Alynne, Anderson, Raylene, Thaynara, Wallison. Em especial a Lucas e Welder, por serem os melhores amigos que alguém poderia pedir e que jamais abandonarei.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sirlane Aparecida Abreu Santana, que me ensinou o valor do esforço e da busca por conhecimento, fatores que foram fundamentais para meu crescimento acadêmico, profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra, que com sua generosidade e sabedoria auxiliou-me, esclarecendo dúvidas e questionamentos, e que foi primordial para a concretização desse trabalho.

A prof.<sup>a</sup> Dra. Ana Clécia pelos esclarecimentos em meu trabalho de pesquisa.

A Clayane, a quem jamais conseguirei agradecer pela amizade e confortos oferecidos quando mais precisei.

A Carlos André, por sua paciência, sabedoria e sobretudo amizade, sem ela essa caminhada teria sido impossível de concluir.

A José William, Adriano, Carla, Viviane, Elinete pelos conselhos e sermões dados e que vou levar para toda vida.

A minha primeira família científica, o LPQIA e aos companheiros de pesquisa e sufoco, que me ajudaram e possibilitaram a realização de parte desse trabalho: Liane, Chirlene, Eliana, Suringo, Marcos Paulo, Sandro, Gabrielle, Nataliane, Jubenir, Dayvid, Carlos Lira, Domingos...

Aos membros do LPQA, em especial ao professor Dr. Edmar, Cindy, Barbara, Jeiza, Aninha, Cristina, Aldilene, Aleff, Beatriz, Raelson, José de Ribamar, Leila e todos os outros, que me acolheram e me fizeram sentir à vontade enquanto permaneci com vocês.

Àquelas pessoas que a vida fez eu compartilhar o sonho de me tornar química: a Gierllan e Vangeles, pela alegria dada sem pedir nada em troca; Lis Conde pela admiração e cuidados; Alice pela confiança; Yan Michel pela companhia e carinho.

Agradeço também aos amigos Marta, Caio, Leonel, Thiago Roger.

Ao NCCA, CeMAT e Central Analítica que ajudaram na obtenção dos resultados desta monografia.

Agradeço aos amigos do LIM-BIONANOS e LELQ, por compartilharem alegria, zoeiras e sobretudo a imensa vontade de comer: Gabriel, Jeovan, Rodrigo, Thaylan, Vanessa, Welton e Wemerson, sinto que me juntei com as pessoas certas.

Aos professores Walter, Joacy, Auro Tanaka, Roberto Lima, Gilza, Sakae, Francisca e todos os demais que repassaram seus conhecimentos com maestria.

Agradeço pelos valiosos ensinamentos repassados pelo prof. Dr. Roberto Sigfriedo e particularmente pela amizade adquirida nesses anos de convivência.

Aos funcionários, serventes e “tias” do RU da UFMA por tudo.

E todos que fizeram parte dessa trajetória e que não foram mencionados.

*Descobri como é bom chegar quando se tem  
Paciência.*

*E para se chegar, onde quer que seja, aprendi  
que não é preciso dominar a força, mas a  
Razão.*

*É preciso, antes de mais nada, querer.*

(Amyr Klink)

## RESUMO

A utilização de um método alternativo ao processo de purificação usual de biodiesel se faz necessário para diminuir a geração de efluentes e garantir um combustível com parâmetros de alta qualidade e eficiência. O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de argilas organofílicas e posterior aplicação do material *in natura* e modificado para remoção de contaminantes em biodiesel, com ênfase em comparar sua eficiência frente a lavagem com água acidificada. A argila utilizada foi proveniente da cidade de Grajaú-Maranhão e para sua organofilização foi utilizado sal quaternário de amônio, CTAB, variando-se as proporções sal/argila de acordo com a capacidade de troca catiônica da argila. A caracterização do material foi realizada por meio das técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, termogravimetria. O material também foi submetido ao teste de inchamento de Foster, para avaliar o grau de afinidade com solventes orgânicos. O biodiesel metílico de soja utilizado nos testes de purificação foi preparado em laboratório e devidamente avaliado segundo os parâmetros de qualidade requeridos pela ANP. A purificação úmida foi realizada com lavagem ácida (HCl 0,5%), seguida de lavagem com água destilada. Os ensaios de adsorção, variando-se o tempo de contato e a dosagem da argila foram realizados em batelada. Os resultados obtidos mostraram a manutenção das características cristalográficas do material *in natura*, demonstrando assim que, mesmo após a modificação há predominância do material argiloso sobre o surfactante utilizado. Foi evidenciado a intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila e o consequente caráter hidrofóbico dos materiais sintetizados. Os resultados para os testes de adsorção mostraram que a argila *in natura* é extremamente eficiente na diminuição de teor de água do biodiesel, e que as argilas quimicamente modificadas reduziram significativamente a presença de sabão e dos contaminantes orgânicos, como metanol e glicerol, com percentuais de remoção equivalentes a lavagem úmida. Os testes cinéticos mostraram que os adsorventes atingem o equilíbrio em torno de 240 min para as argilas *in natura* e AO200. A argila AO150 atendeu as especificações da ANP para glicerol livre (GL) logo nos primeiros 10 min de contato com o biodiesel. Nos testes de dosagem pode-se verificar que este parâmetro tem grande influência na remoção de GL do biodiesel.

**Palavras-chave:** *Biodiesel. Argilas. Adsorvente.*

## ABSTRACT

The use for an alternate method of biodiesel purification process is necessary for reducing the generation of effluents and granting an energy resource with high quality and efficiency parameters. The present paper had as an objective the development organophilic clays and its application of the raw material and modified for the removal of the of biodiesel's contaminants, focusing in comparing its efficiency with washing in acidulated water. The used clay was from the city of Grajaú-Maranhão and for its organophilization, it was used quaternary ammonium salt, centrimetilamonium bromide, varying the proportions salt/clay according to the capacity of cationic trade of the clay. The characterization of the material were determined by the technics of X-ray diffraction, X-ray fluorescence, infrared spectroscopy with Fourier's transform, thermogravimetry. The material was also submitted to Foster's swelling test, to evaluate the affinity degree with organic solvents. The soybean methyl biodiesel was used in the purification tests were prepared in laboratory and properly evaluated according to the quality parameters required from the ANP. The aqueous purification used was from the acidic washing (HCl 0,5 %), followed by the washing with distilled water. The adsorption tests, varying the contact time and the dosage of the clay were runned in batch. The results obtained shown that the maintenance of the crystallographics characteristics of the raw material, showing that even after the modification there's a predominance of the clayey material on the surfactant used. It was displayed the intercalation of the quaternary ammonium cations on the interlayers of the clay and consequent hydrophobic character of the synthesized materials. The results for the adsorption test shown that the raw clay is extremely efficient in reducing the humidity on the biodiesel, and the chemical modified clays reduced significantly the presence of soap and the organic contaminants, as methanol and glycerol, with the percentage of removal equivalent as the aqueous washing. The kinetic tests shown that the adsorbents reach its equilibrium around 240 minutes for the raw clays and AO200. The AO150 clay, that matched the ANP specifications for the Free Glycerin (FG) right after the first 10 minutes in contact with the biodiesel. On the dosage, tests were verified that this parameter has a great influence on the removal of FG of the biodiesel.

**Key-Words:** Biodiesel, Clays, Adsorbents.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\mu$	Viscosidade cinemática
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AO100	Argila organofílica 100% de Capacidade de Troca Catiônica
AO150	Argila organofílica 150% de Capacidade de Troca Catiônica
AO200	Argila organofílica 200% de Capacidade de Troca Catiônica
Aprobio	Associação dos Produtores de Biodiesel no Brasil
ASTM	American Society for Testing and Materials
BAO100	Biodiesel metílico tratado com argila AO100
BAO150	Biodiesel metílico tratado com argila AO150
BAO200	Biodiesel metílico tratado com argila AO200
BL	Biodiesel lavado com água
BM	Biodiesel produzido pela rota metílica
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
D	Dosagem do adsorvente
$d_{001}$	Distância interplanar do plano 001 ou distância basal
DRX	Difração de Raios X
F	Fator de correção
FRX	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X
FTIR	Espectroscopia de na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
G	Geotita
H	Hematita
IA	Índice de acidez
M	Massa de argila
Ma	Massa da argila a ser modificada
Meq	Miliequivalente
msal	Massa de CTAB utilizada na modificação
N	Número inteiro (1,54056)
Q	Quartzo
R%	Percentual de remoção do Biodiesel
TEA	Trietanolamina

TG	Termogravimetria
TM	Teor de metanol
TS	Teor de sabão
U	Teor de água
V	Volume de biodiesel empregado nos testes de adsorção
$V_a$	Volume de solução alcoólica de HCl usados para titular uma amostra de biodiesel até o ponto de viragem
$V_a$	Volume da solução de $\text{Na}_2\text{EDTA}$ gasto na titulação da amostra da argila
$V_b$	Volume de HCl gasto na titulação do branco
$V_b$	Volume da solução de $\text{Na}_2\text{EDTA}$ gasto na titulação do branco
W	Massa da amostra de biodiesel
$\rho$	Massa específica

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação dos triglicerídeos. Fonte: Faccini (2008).....	23
Figura 2. Estruturas cristalinas que formam os argilominerais. Fonte: Lira Jr. (2015).....	27
Figura 3. Esquema representando o agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros. Fonte: Lima (2015). .....	27
Figura 4. Estrutura da argila do tipo esmectita. Fonte: Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009). .....	28
Figura 5. Etapas do processo de organofilização de argilas: a) argila <i>in natura</i> b) solvatação da argila com água; c) argila organofílica. Fonte Diaz (2008).....	29
Figura 6. Possíveis arranjos das argilas após processo de organofilização. Fonte Diaz (2008). .....	29
Figura 7. Amostras de argilas a) <i>in natura</i> e organofílicas b) AO100, c) AO150, d) AO200. ....	48
Figura 8. Difractogramas de raios X das argilas <i>in natura</i> e organofílicas AO100, AO150 e AO200. ....	49
Figura 9. Espectroscopia na Região do Infravermelho das argilas <i>in natura</i> e organofílicas AO100, AO150 e AO200. ....	51
Figura 10. Análise termogravimétrica das argilas <i>in natura</i> e AO100, AO150 e AO200. ....	52
Figura 11. Inchamento de Foster sem agitação (SA) e com agitação (CA) das argilas organofílicas modificadas com diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. ....	53
Figura 12. Cinética de adsorção de glicerol livre em argila <i>in natura</i> . ....	55
Figura 13. Cinética de adsorção de glicerol livre em argila AO100. ....	56
Figura 14. Cinética de adsorção de glicerol livre em argila AO150. ....	56
Figura 15. Cinética de adsorção de glicerol livre em argila AO200. ....	57
Figura 16. Efeito da massa e do tipo de adsorvente sobre o teor de glicerol livre (GL). ....	58
Figura 17. Percentuais de remoção de água (umidade) e sabão. ....	61
Figura 18. Percentuais de remoção metanol e glicerol livre.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificação do biodiesel de acordo com Resolução ANP nº 14/2014. ....	24
Tabela 2. Localização geográfica da amostra de argila estudada. Fonte: Figueiredo (2010)....	38
Tabela 3. Valores da composição química das argilas por análise de fluorescência de raios X. .....	50
Tabela 4. Valores referentes ao inchamento das argilas organofílicas em solventes orgânicos. .....	52
Tabela 5. Avaliação do índice de acidez (IA), viscosidade cinemática ( $\mu$ ) e massa específica ( $\rho$ ) de biodiesel metílico bruto (BM), lavado com água (BL) tratado com a argilas <i>in natura</i> (BN) e organofílicas AO100 (BAO100), AO150 (BAO150) e AO200 (BAO200). ....	59
Tabela 6. Avaliação do teor de sabão (TS), glicerol livre (GL), teor de água (U) de biodiesel metílico bruto (BM), lavado com água (BL) tratado com a argilas <i>in natura</i> (BAIN) e organofílicas AO100 (BAO100), AO150 (BAO150) e AO200 (BAO200). ....	60

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Biodiesel</b> .....	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Histórico</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3</b>	<b>Aspectos sociais, econômicos e ambientais do biodiesel brasileiro</b> .....	<b>22</b>
<b>2.4</b>	<b>Produção de Biodiesel</b> .....	<b>22</b>
<b>2.5</b>	<b>Contaminantes</b> .....	<b>23</b>
<b>2.6</b>	<b>Purificação do Biodiesel</b> .....	<b>25</b>
<b>2.7</b>	<b>Argilas</b> .....	<b>26</b>
<b>2.8</b>	<b>Classificação das argilas</b> .....	<b>27</b>
<b>2.9</b>	<b>Argilas organofílicas</b> .....	<b>28</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>Geral</b> .....	<b>36</b>
<b>4.2</b>	<b>Específicos</b> .....	<b>36</b>
<b>5</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>38</b>
<b>5.1</b>	<b>Materiais e Reagentes</b> .....	<b>38</b>
<b>5.2</b>	<b>Métodos</b> .....	<b>38</b>
5.2.1	Preparo dos Adsorventes.....	38
5.2.2	Capacidade de Troca Catiônica.....	39
5.2.3	Preparo das argilas organofílicas .....	39
5.2.4	Caracterização das argilas .....	40
5.1.1.1	Difração de Raios X .....	40
5.1.1.2	Fluorescência de Raios X.....	40
5.1.1.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho .....	41
5.1.1.4	Análise Térmica .....	41
5.1.1.5	Inchamento de Foster .....	41
5.2.5	Obtenção de biodiesel de Soja .....	42
5.2.6	Lavagem com água .....	42
5.2.7	Lavagem a seco.....	42
5.1.1.6	Cinética de adsorção .....	42
5.1.1.7	Dosagem do adsorvente .....	43

5.2.8	Caracterização do biodiesel .....	43
5.2.8.1	Índice de Acidez (IA).....	43
5.2.8.2	Teor de Sabão (TS) .....	43
5.2.8.3	Teor de Metanol (TM) .....	44
5.2.8.4	Viscosidade Cinemática a 40 °C ( $\mu$ ).....	44
5.2.8.5	Teor de água (U) .....	44
5.2.8.6	Massa Específica ( $\rho$ ) .....	45
5.2.8.7	Glicerol Livre (GL).....	45
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
<b>6.1</b>	<b>Caracterização dos Adsorventes.....</b>	<b>48</b>
6.1.1	<i>Difração de Raio X .....</i>	48
6.1.2	<i>Fluorescência de Raios X .....</i>	49
6.1.3	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho.....</i>	50
6.1.4	<i>Termogravimetria .....</i>	51
6.1.5	<i>Inchamento de Foster .....</i>	52
<b>6.2</b>	<b>Testes de Purificação de Biodiesel .....</b>	<b>54</b>
6.2.1	<i>Ensaio Cinéticos.....</i>	54
6.2.2	<i>Efeito da dosagem.....</i>	57
6.2.3	<i>Comparação entre os Métodos de Purificação.....</i>	58
6.2.4	<i>Teor de Sabão (TS) e água (U).....</i>	60
6.2.5	<i>Teor de metanol e Glicerol livre .....</i>	61
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>64</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>66</b>

# *Capítulo 1*

---

## *Introdução*

---

## 1 INTRODUÇÃO

Entre os diferentes aspectos que envolvem a humanidade, há a busca por fontes de energia. Tal aspecto se acentuou em virtude dos acontecimentos da Revolução Industrial e a criação da máquina a vapor, que deram início a um longo processo de industrialização. Assim o homem passou a ter uma nova percepção sobre energia, procurando sempre partir em busca de novas fontes primárias, que pudessem garantir uma maior eficiência nos processos de produção. Atualmente o petróleo é o pilar da matriz energética mundial, destacando-se o uso do diesel como principal insumo na geração de energia elétrica e combustível. Constituído majoritariamente por uma mistura de hidrocarbonetos, no diesel também estão dissolvidos enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns metais (GERIS et al., 2007; RA, REITZ, MCFARLANE & DAW, 2009), a grande variedade de espécies químicas presentes nesse tipo de combustível faz com ele carregue consigo uma quantidade de particulados, que são emitidos durante sua queima e conseqüentemente geram altas emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) (ANEEL, 2007). As conseqüências da queima de combustíveis fósseis são comprovadas pelos efeitos à saúde humana (CANÇADO et al., 2006) e o impacto causado ao meio ambiente está diretamente relacionado às altas concentração de gases do efeito estufa (OHYAMA, ITO & KANISAWA, 1999; TSUKUE et al., 2010).

A compreensão sobre a exaustão de fontes não-renováveis, as oscilações de preços do petróleo no mercado e as intensas campanhas sobre desenvolvimento sustentável, levaram ao aprimoramento do uso de biomassa como fonte primária para geração de combustível, destacando-se particularmente a produção de biodiesel. A grande vantagem para o uso do biodiesel fundamenta-se basicamente em suas propriedades físico-químicas, como por exemplo: ser livre de enxofre, o que torna mais longa a vida dos catalisadores e diminuem as emissões de gases para a atmosfera; possuir um alto ponto de fulgor e maior viscosidade que o diesel, permitindo-lhe maior eficiência na queima e no torque; ter um elevado número de cetano (possui em torno de 15% a mais que o diesel); liberar 80% menos dióxido de carbono (HANNA, 1999; KNOTHE, 2010; LOBO et al., 2009).

Assim como qualquer combustível, o biodiesel também possui desvantagens, sendo estas relacionadas principalmente aos processos de produção e como conseqüência afetando em sua qualidade. Os principais fatores que comprometem a qualidade do biodiesel são: as reações de transesterificação incompletas; a utilização de metanol em excesso, a utilização de catalisadores homogêneos, a presença de água e glicerol, que são responsáveis por parte dos problemas causados nos motores, como entupimento de válvulas, formação de depósitos, presença de microrganismos (GERPEN, 2005; KNOTHE, 2010). Por isso é fundamental o

processo de purificação do biodiesel, que possui como principal objetivo alcançar ou manter os parâmetros estabelecidos pelas normas de mercado para utilização do biodiesel como combustível em motores.

Atualmente a lavagem úmida é considerada o método mais eficiente para purificação de biodiesel, sendo o princípio baseado no uso de água acidificada para arraste dos contaminantes presentes (LEÃO, 2011; HASS et al., 2006). Entretanto a água proveniente da etapa de lavagem do biodiesel por apresentar parâmetros, como pH, quantidade de sólidos totais e óleos graxos elevados, é considerada inadequada para quaisquer fins de consumo, além de ser ambientalmente incorreto o descarte da mesma nos recursos hídricos sem qualquer tipo de tratamento (MENESES et al., 2012).

Um método alternativo à lavagem úmida tem sido bastante testado atualmente, a chamada lavagem a seco. Esse método possibilita o uso de uma variedade de adsorventes como silicatos, carvão ativado, óxidos, quitosana, entre outros (YORI et al., 2014, BERRIOS e SKELTON, 2008, FACCINI, 2008; ATADASHI et al., 2011), que através de interações físicas ou químicas com os contaminantes são capazes de removê-los (ALVES et al., 2013), diminuindo consideravelmente a geração de efluentes, que é o principal problema causado pelo método tradicional.

A possibilidade de seletividade do contaminante a ser adsorvido (YORI, 2014), assim como a rápida saturação dos sítios ativos do adsorvente podem diminuir a eficiência do método de lavagem a seco em grande escala. É nesse aspecto que se torna interessante o uso de argilas nesse tipo de processo, uma vez que são abundantes na natureza, há a possibilidade de modificações de suas superfícies por ativação ácida ou organofilização, que podem aumentar sua área superficial, tornando-as ótimos adsorventes (ALMEIDA NETO, 2011; COSTA, 2012).

As argilas naturais são consideradas materiais com alta eficiência adsortiva, principalmente quando usadas como adsorventes de metais pesados em meio aquoso (DOS SANTOS, MELO & SOBRINHO, 2002; FARRAH & PICKERING, 1979), exatamente por possuírem um caráter hidrofílico, típico desse tipo de material. A utilização de argilas naturais e ativadas para purificação de biodiesel vem sendo extremamente explorada, contudo, tratando-se particularmente do uso de argilas organofílicas, pouco relata-se na literatura (CARVALHO et al., 2014; LIMA, 2015), sendo suas sínteses direcionadas para fins de adsorção de outros tipos de contaminantes orgânicos como fenóis, petróleo, benzeno (PARK et al., 2011; LIRA et al., 2016).

## INTRODUÇÃO

---

A proposta deste trabalho é utilizar argila proveniente do Estado do Maranhão, modificada com o sal de quaternário de amônio, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), para purificação de biodiesel metílico de soja, comparando-o com o método tradicional de purificação, neste caso a lavagem úmida.

*Capítulo 2*

---

*FUNDAMENTAÇÃO  
TEÓRICA*

---

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Biodiesel

Segundo Knothe (2006), o conceito de biodiesel pode ser definido como “combustível composto de ésteres de monoalquil de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais”. A ANP (2016), órgão que regulariza a demanda combustora e energética no Brasil, estabeleceu em Lei nº 12.490 de 2005, que biodiesel é uma substância derivada de biomassa renovável, do qual sua aplicação em motores a combustão só poderá ser realizada a partir de adaptações no motor, podendo substituir de forma integral ou parcial combustíveis de origem fóssil. Quimicamente, o biodiesel é constituído por uma mistura de alquilésteres de cadeia linear (LOBO et al., 2009), podendo ser obtido de quatro maneiras distintas: uso direto e mistura, microemulsões, craqueamento térmico (pirólise) e transesterificação (CHRISTOPHER, 2014; DAUD, ABDULLAH; HASAN & YAAKOB, 2014; BHARATHIRAJA et al., 2014), esta última é a mais comumente utilizada. Entre as principais fontes para obtenção do biodiesel estão aquelas de origem renovável, como óleos vegetais e gorduras animais.

### 2.2 Histórico

Em meados do século XIX, o interesse em utilizar biomassa como combustível já havia sido demonstrado pelo inventor R. Diesel, com a injeção direta de óleo de amendoim no motor a combustão, entretanto as propriedades físico-químicas dos óleos e gorduras (SHAY, 1993) dificultaram significativamente o uso de matéria-prima dessa espécie. Foi apenas com o avanço dos estudos na área de química orgânica, dos processos de conversão da matéria, além da Crise do Petróleo, em 1973, que enfim houve a retomada da ideia inicial de Diesel.

A grande variedade de oleaginosas como mamona, dendê, girassol, algodão e soja cultiváveis (EMBRAPA, 2008), as condições climáticas e territoriais foram fatores que levaram o Brasil ao posto de principal produtor de matéria-prima direcionada exclusivamente para a obtenção de biodiesel, do qual 77% produzido tem origem na soja.

O país tem investido em pesquisas com biomassa desde a década de setenta com a criação do Proálcool e a utilização do etanol na gasolina, o país também detém a primeira patente mundial de biodiesel, entretanto foi apenas a partir de 2005, com a regulamentação das funções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis-ANP, que o biodiesel passou a ser de fato um potencial substituto do diesel de petróleo no mercado brasileiro (MENDES & COSTA, 2010). A Alemanha é considerada pioneira na produção e consumo de biodiesel, estando em primeiro lugar em incentivo a pesquisa e desenvolvimento de motores adaptados ao uso do biodiesel puro, sem adição de diesel. Mesmo sendo um dos principais países emissores de gases do efeito estufa, nos Estados Unidos, o uso de biodiesel não é

obrigatório e as ações direcionadas ao uso do combustível somente são realizadas a partir de incentivos fiscais, como o programa Ecodiesel, numa tentativa de diminuir a dependência que o país tem do petróleo importado de outros países.

### **2.3 Aspectos sociais, econômicos e ambientais do biodiesel brasileiro**

O processo de inserção de biodiesel nas frotas brasileiras tem sido gradativo e sistemático, sendo possível observar as constantes alterações nas taxas de mistura diesel: biodiesel no combustível utilizado. Inicialmente o Brasil passou a desenvolver um percentual de diluição de 2% de biodiesel no diesel fóssil (B2), em 2016 a Lei nº 13.263/16 (PLANALTO, 2016), estabeleceu elevar a mistura de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor para 8% a partir de 2017, e as metas continuam ainda mais ambiciosas, com previsão de percentuais de até 20% de biodiesel nos anos seguintes, desde que sejam feitos testes em motores e haja aprovação do Conselho Nacional de Política Energética. Segundo o governo tais medidas tem um impacto importante na redução das importações de óleo diesel, no favorecendo a agricultura familiar e ao agronegócio brasileiro, gerando portanto, empregos diretos e indiretos com consequente aumento de renda no campo, diminuindo o êxodo rural e influenciando positivamente no PIB (APROBIO, 2016).

Um relatório realizado pela organização Peterson Solutions (2014) avaliou e comparou as condições de emissões de GEE em todas as etapas do processo de produção de biodiesel e obtenção de combustíveis de origem fóssil, demonstrando efetivamente que, somente com o percentual de 7% de biodiesel na mistura do diesel é possível evitar cerca de 7,3 milhões de toneladas de emissões de CO<sub>2</sub> ao ano, gerando um impacto direto à saúde humana, pois estima-se que 2 milhões de pessoas morrem prematuramente consequentes da poluição ambiental (ONU, 2014).

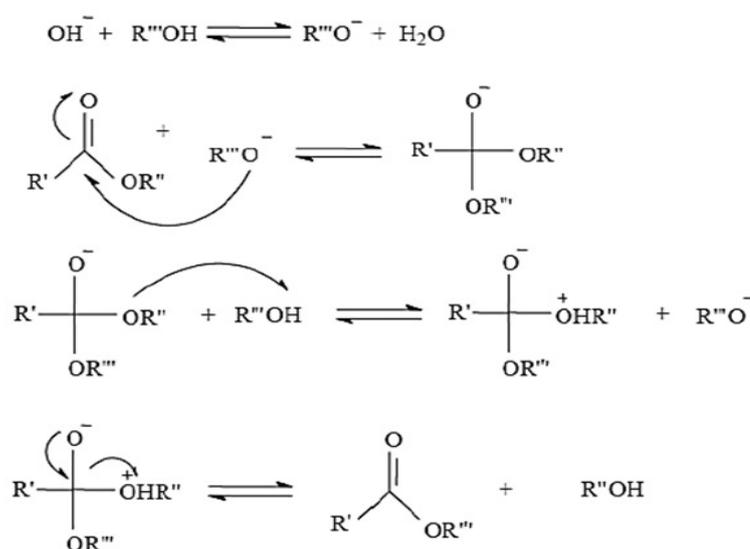
### **2.4 Produção de Biodiesel**

As diversas matérias-primas para produção de biodiesel, como óleos vegetais *in natura*, degomado, óleos residuais e gorduras de abatedouros, devem acima de tudo ter um alto grau de pureza, que possibilite acima de tudo um alto grau de conversão, com geração de um produto estável.

Comumente utilizada na obtenção do biodiesel, a transesterificação (figura 1) ou alcoolize, envolve a reação entre os triglicerídeos dos óleos e gorduras e um monoálcool na presença de um catalisador, para formação dos ésteres de cadeia curta e do glicerol como subproduto da reação (ALPTEKIN, CANAKCI & SANLI, 2014;). Estudos de otimização para a

produção de biodiesel são encontrados na literatura, variando-se a rota de síntese, a matéria-prima, catalisadores, temperatura e tempo de reação, objetivando-se principalmente uma melhor conversão e rendimento da reação. A transesterificação é predominantemente usada tanto em laboratório, como em escala industrial, pois a participação de catalisadores (tipicamente um ácido forte ou base) aceleram consideravelmente a velocidade de ajuste do equilíbrio, e para se obter um alto rendimento, o álcool é utilizado em excesso (LOBO et al., 2009).

**Figura 1.** Reação de transesterificação dos triglicerídeos. Fonte: Faccini (2008).



## 2.5 Contaminantes

A alta viscosidade associada a baixa volatilidade dos óleos e gorduras impedem que eles sejam aplicados diretamente em motores, devido a combustão incompleta dos ésteres, que levam a conseqüentes formações de depósitos no motor (MEHER, SAGAR & NAIK, 2006). Por isso os processos de quebras das cadeias longas de triglicerídeos são intensamente usados para melhorar as características físico-químicas desses óleos, possibilitando sua funcionalização como combustível em motores. As cadeias dos triglicerídeos tem influência direta na formação de possíveis contaminantes no biodiesel, pois, podem ter composições complexas, com estruturas que variam o tamanho das cadeias carbônicas, além de possuírem instaurações e hidroxilas, que não são completamente reagidas nas reações de transesterificação, acarretando entre outros fatores a instabilidade do biodiesel no processo de estocagem (PINTO, 2005; LOBO et al., 2009). Nesse sentido é primordial o conhecimento da matéria-prima de uso para a produção do biodiesel, bem como sua composição majoritária (KNOTHE, 2010).

Para garantir uma boa eficiência na reação de conversão dos ésteres, torna-se necessário um excesso do catalisador, em contrapartida há a possibilidade de contaminação com sódio e potássio e a formação de produtos indesejados, como: sabões insolúveis, que conseqüentemente formam depósitos nos filtros dos veículos e catalisam reações de polimerização. O uso de excesso de álcool, principalmente metanol, geram a corrosão de peças de alumínio e zinco e diminuem consideravelmente o ponto de fulgor do biodiesel (ALVES et al., 2013).

O glicerol é um subproduto das reações de obtenção do biodiesel e é comumente separada dos ésteres por filtração. Entretanto parte dessa glicerol ainda pode permanecer dissolvida na forma de gotículas ou ligadas as cadeias dos ésteres. As concentrações de glicerol podem acarretar problemas na estocagem, como também pode provocar entupimento do bico injetor e emissões de aldeídos presentes nos gases da combustão do biodiesel (DE QUADROS et al., 2011).

Um combustível competitivo precisa ser considerado conforme, ou seja, ter seus parâmetros estabelecidos dentro de normas específicas que validem sua qualidade. Para o biodiesel, as especificações de qualidade são estabelecidas através de Portarias e Resoluções da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2014) (tabela 1).

**Tabela 1.** Especificação do biodiesel de acordo com Resolução ANP nº 14/2014.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio
Massa específica a 20 ° C	Kg/m <sup>3</sup>	850-900
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0
Teor de Água, máx.	mg/Kg	200
Contaminação Total, máx.	mg/Kg	24
Ponto de fulgor, mín.	°C	100,0
Teor de éster, min	% massa	96,5
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,020
Enxofre total, máx.	mg/Kg	10
Sódio + Potássio, máx.	mg/Kg	5
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/Kg	5

<b>Fósforo, máx.</b>	mg/Kg	10
<b>Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.</b>	-	1
<b>Número de Cetano</b>	-	Anotar
<b>Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.</b>	°C	19
<b>Índice de acidez, máx.</b>	mg KOH/g	0,50
<b>Glicerol livre, máx.</b>	% massa	0,02
<b>Glicerol total, máx.</b>	% massa	0,25
<b>Monoacilglicerol, máx.</b>	% massa	0,7
<b>Diacilglicerol, máx.</b>		0,20
<b>Triacilglicerol, máx.</b>		0,20
<b>Metanol ou Etanol, máx.</b>	% massa	0,20
<b>Índice de Iodo</b>	g/100g	Anotar
<b>Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.</b>	h	8

Fonte: ANP (2014).

## 2.6 Purificação do Biodiesel

Após o processo de obtenção dos ésteres, separação da glicerol e evaporação do metanol ou etanol residual, o biodiesel precisa passar por uma etapa de limpeza. Nesse sentido, a etapa de lavagem no processo de produção do biodiesel é uma das mais importantes e cruciais, pois tem como objetivo a retirada de resíduos de naturezas distintas, como álcoois, glicerol, catalisador e do próprio óleo usado como matéria-prima (BRAGA, 2012).

### 2.6.1. Lavagem úmida

A água por ser facilmente manuseada e acessível é o solvente mais utilizado para purificação do biodiesel. O processo ocorre geralmente em etapas e é conhecido como lavagem úmida. Consiste na adição inicial de solução ácida, agitação, adições sucessivas de água para obtenção de um pH neutro e completa remoção dos contaminantes e uma posterior secagem para remoção de qualquer traço de água residual (J & TICKEL, 2009). Ao final do processo, o biodiesel é purificado, porém a água utilizada tem um aspecto viscoso, de cor branca opaca e pH alcalino, contendo sais solúveis, catalisador usado, o óleo ou gordura que não reagiu, glicerol, sabões e quaisquer outras impurezas orgânicas presentes (FACCINI, 2008; NEVES, 2011).

Estima-se que para cada litro de biodiesel são necessários 3 litros de água, por isso esse meio de obter um biodiesel conforme já não é considerado viável, pois está associado a problemas tais como: o aumento no tempo de produção, custos de produção, hidrólise dos esteres, além de resultar em aumento de descargas de águas residuais, causando efeitos ambientais graves, devido a valores elevados de pH, altos teores de demanda biológica e química de oxigênio (ATADASHI, 2015; AYOOLA et al., 2016).

### **2.6.2 Lavagem a seco**

Alternativa à lavagem úmida, temos a lavagem a seco (dry washing), um processo que pode ser usado para otimizar o tempo de produção e minimizar a geração de efluentes oriundos da lavagem úmida. O princípio da lavagem a seco baseia-se na adsorção, no qual o contaminante presente no biodiesel pode acumular na superfície do adsorvente através de interações de Van der Waals (adsorção física ou fisissorção) ou por um processo químico (adsorção química ou quimissorção) (DABROWSKI, 2001).

Estudos revelam que o processo de purificação pode se tornar mais rápido com a utilização de adsorventes como silicatos de magnésio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, silicato de sódio, carbono ativado, sílica gel, fosfato de magnésio, hidróxidos metálicos, óxidos metálicos, carbonatos, bicarbonatos, argilas branqueadoras, entre outros.

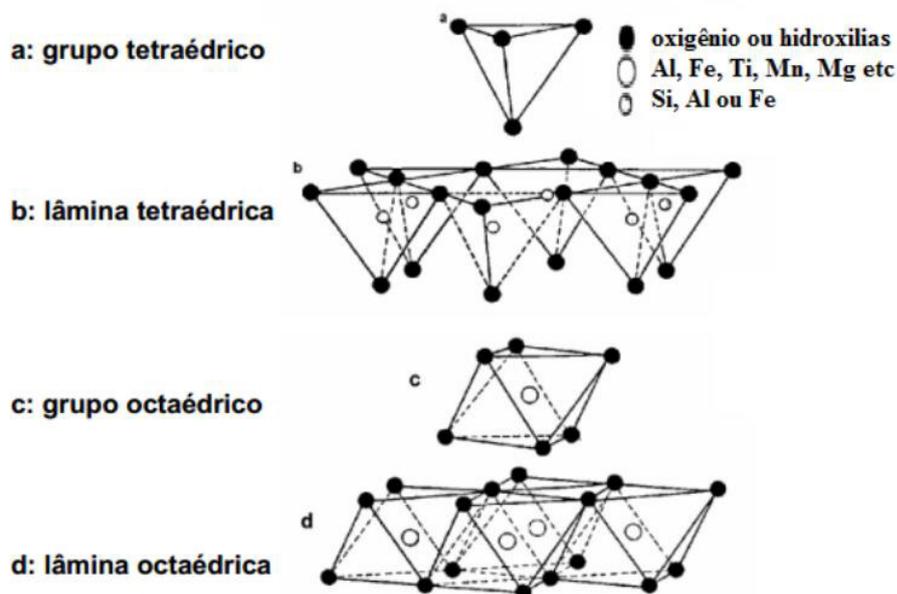
A utilização de argilas como adsorventes ganhou força nos últimos anos, por causa de suas características físicas e químicas (DE PAULA et al., 2011; SANTOS, S., 2010; SILVA, D., 2014).

## **2.7 Argilas**

As argilas se mostram materiais de interesse para o uso humano desde os primórdios das civilizações com confecções de objetos cerâmicos, atualmente o seu uso é direcionado a diferentes áreas de aplicações tecnológicas, devido sua abundância, valor de mercado e por serem consideradas materiais que não agridem o meio ambiente (COELHO et al. 2007).

Possuem em maior proporção argilominerais, sendo também constituídas de matéria orgânica, areia e silte minoritariamente (SANTOS, 1989). A predominância de determinados argilominerais, garantem às argilas uma estrutura constituída por folhas planas, tetraédricas e octaédricas, conhecidos como filossilicatos. As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de SiO, resultando em uma fórmula estrutural de (Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Os cátions Al<sup>3+</sup> ligados a ânions O<sup>2-</sup> e OH<sup>-</sup>, compõem a folhas octaédricas resultando em uma fórmula química efetiva de AlO(OH)<sub>2</sub> (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009), e podem ser observados na figura 2:

**Figura 2.** Estruturas cristalinas que formam os argilominerais. Fonte: Lira Jr. (2015).



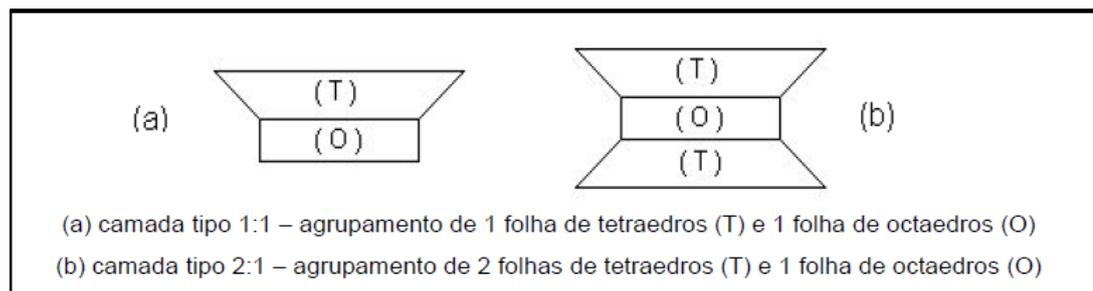
## 2.8 Classificação das argilas

Em consequência da infinidade de espécies encontradas na natureza, assim como as diversas áreas de estudos, como mineralogia, pedologia, química e outros, as argilas podem ser classificadas de acordo com sua composição, estrutura, propriedades físicas, até mesmo local de origem (FAYED, 1965; SANTOS, 1989; COELHO et al., 2007; FIGUEREDO, 2010).

A predominância de um determinado mineral, como por exemplo, argilas ricas em minerais dos grupos montmorilonitas são classificadas com bentonitas. Os caulins e as *ball clays*, são constituídas basicamente de grupos caulinitas. Há também as argilas fibrosas compostas por grupos paligorsquita ou sepiolitas (MARTIN e OTHERS, 1991). As argilas Fuller's Earth (Terra de Fuller), apresentam uma mistura de illita-montmorilonita (SANTOS, 1989; DIAZ, 2008).

Há também a classificação das argilas de acordo com a disposição das camadas de filossilicatos que as compõem e são apresentados na figura 3:

**Figura 3.** Esquema representando o agrupamento das folhas de tetraedros e octaedros. Fonte: Lima (2015).

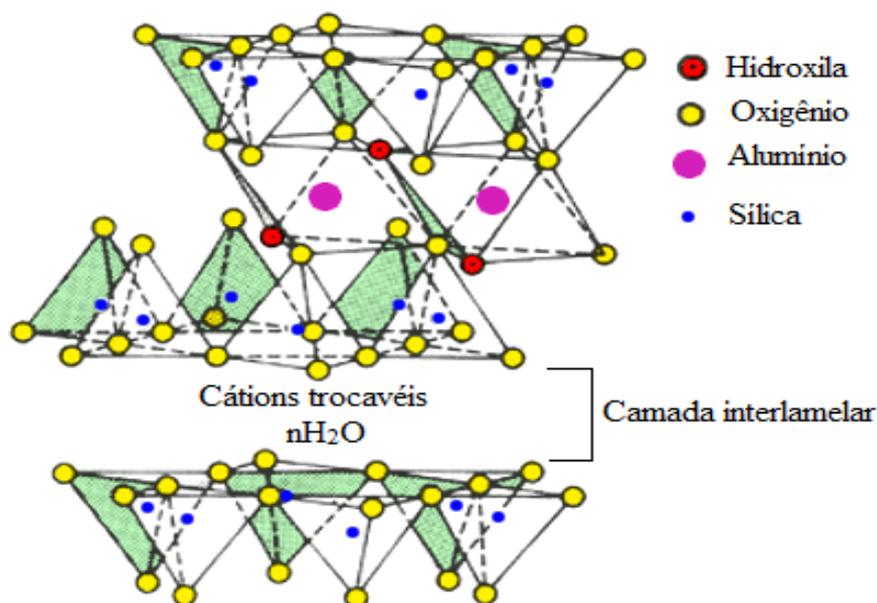


A nomenclatura 1:1 da figura 3, indica que há uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica, já a nomenclatura 2:1 indica a existência de duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica interna (ODOM, 1984). Existe na literatura a denominação para camadas 2:2 ou 2:1:1, quando as argilas apresentam, além da camada 2:1, uma camada adicional de brucita ( $Mg(OH)_2$ ) (FAYED, 1965; MURRAY, 2000).

## 2.9 Argilas organofílicas

As argilas naturais possuem nas camadas interlamelares íons que são capazes de ser facilmente trocados por outros de origem inorgânica ou orgânica (DA SILVA, 2013). A figura 4 apresenta a estrutura de uma argila do tipo esmectita, que é comumente utilizada em processos de trocas iônicas, esse tipo de processo envolve a intercalação de espécies orgânicas, mudando a natureza hidrofílica das argilas para hidrofóbica, proporcionando diversas aplicações para o material obtido.

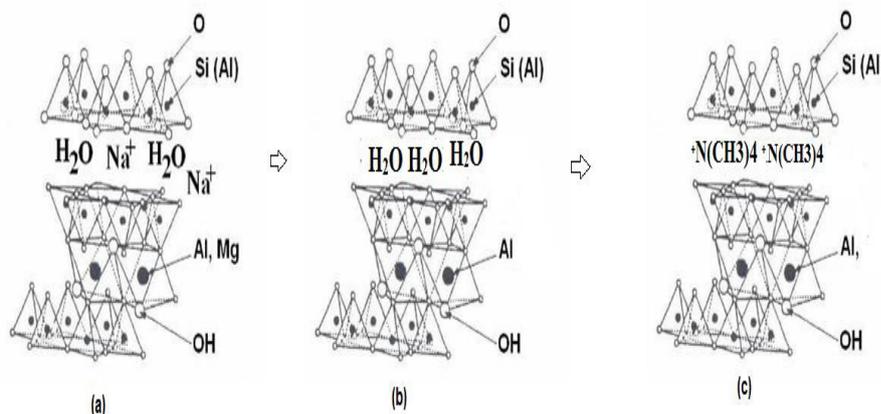
**Figura 4.** Estrutura da argila do tipo esmectita. Fonte: Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009).



A capacidade de troca catiônica (CTC), na superfície dos materiais argilosos é uma das características que definem a possibilidade de modificação de uma argila sem que haja mudança na estrutura cristalina (MEHLICH, 1948). A variedade de métodos na literatura, associada aos avanços nas técnicas de caracterização, principalmente a difração de raios X, tornaram o processo de modificação mais eficiente, sendo possível analisar as diferentes formas que um surfactante pode ser intercalado e o comportamento das argilas após a organofilização (OYANEDEL-CRAVER, SMITH, 2006; SILVA e VALENZUELA-DIAZ, 2007; LOPES &

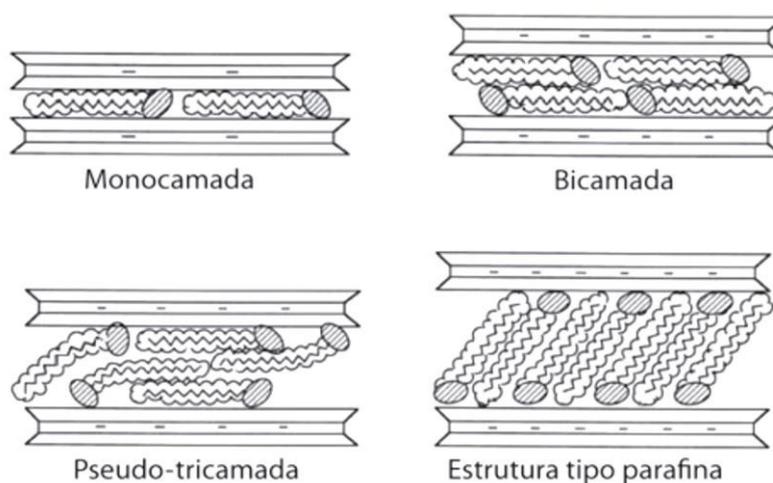
PENHA, 2011). Normalmente a organofilização envolve uma etapa de emulsificação da argila em água e posterior adição do surfactante e é descrito na figura 5:

**Figura 5.** Etapas do processo de organofilização de argilas: a) argila *in natura* b) solvatação da argila com água; c) argila organofílica. Fonte Diaz (2008).



Os sais quaternários de amônio são os surfactantes mais utilizados para fins de organofilização, exatamente por possuir um átomo de nitrogênio carregado positivamente e ligado a quatro cadeias de carbonos. Essas cadeias variam de tamanho e são essenciais para a escolha do reagente a ser utilizado, uma vez que o sal pode formar diferentes camadas nas regiões lamelares das argilas, gerando diferentes arranjos organofílicos (figura 6) (DIAZ, 2008, OLIVEIRA, 2009).

**Figura 6.** Possíveis arranjos das argilas após processo de organofilização. Fonte Diaz (2008).



Argilas organofílicas desempenham diversas funções, entre as principais destaca-se sua utilização como material adsorvente, pois exibem alta capacidade de remover contaminantes hidrofóbicos de soluções úmidas (SILVA, 2005; LIRA, 2016). Um outro aspecto importante

das argilas organofílicas é o aumento de suas áreas específicas, que possibilitam a adsorção de uma variedade maior de contaminantes em uma mesma matriz.

## *Capítulo 3*

---

# *Revisão da Literatura*

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

Diversos estudos sobre a purificação do biodiesel são encontrados na literatura, que envolvem desde a otimização do processo tradicional de lavagem, a utilização de tratamentos térmicos e adsorventes. O principal interesse em mudar a forma como o biodiesel é purificado é minimizar os impactos causados pela lavagem úmida.

O estudo da otimização do processo de lavagem usual foi testado por Predojević (2008), ele utilizou três métodos de purificação do biodiesel: lavagem com solução de ácido fosfórico 5% (em massa), lavagem com água destilada a 50°C e fluxo por leito fixo de sílica gel. Os melhores resultados foram obtidos com a lavagem com solução ácida e o leito de sílica gel. A mudança do ácido utilizado tinha como objetivo diminuir a quantidade de água utilizada após a etapa de lavagem ácido.

O uso de adsorventes em particular se mostra eficiente e vantajoso pois há eliminação dos custos referentes à secagem do biodiesel e ao tratamento de efluentes gerados, minimizando os impactos ambientais e, ainda, há possibilidade de reutilização do material, após reativação (LIMA, 2015).

Berrios e Skelton (2008) é uma das principais referências citadas quando trata-se de purificação a seco do biodiesel. Eles compararam a purificação tradicional, por via úmida com a purificação a seco usando resina de troca catiônica e silicato de magnésio, comprovando a eficiência do adsorvente para sabão e glicerol. E associaram a esse método a diminuição do tempo de produção do biodiesel. A partir daí a utilização de resina com caráter de troca iônica foi estimulado, entretanto a eficiência desse tipo de material ainda não equipara-se ao da lavagem tradicional.

Faccini (2008) também utilizou resinas de troca iônicas comerciais, em seu trabalho sobre a avaliação do uso de diferentes adsorventes para purificação de biodiesel (Magnesol®, Amberlite BD10, DRY®, Purolite PD 206® e Sílica em pó). Os melhores resultados foram conseguidos com a resina de troca Magnesol e Sílica com percentuais de adsorventes utilizados de 1% e 2%(m/m), respectivamente. Sabudak e Yildiz (2010) testaram a purificação de biodiesel produzido a partir de metanol e óleo usado em frituras por três diferentes métodos: lavagem com água destilada, adsorção em Magnesol e adsorção em resina Purolite PD206. De modo geral, a resina PurolitePD206 e o Magnesol apresentaram desempenhos semelhantes entre si e levemente superior ao da lavagem úmida.

O uso de métodos físicos também foi utilizado para acompanhar o processo de purificação. Santos S. (2010) avaliou a purificação por lavagem a seco do biodiesel, monitorando o processo por constantes dielétricas, obtendo melhores resultados utilizando 4% de adsorvente e 120 min de adsorção.

Liu et al., (2009) avaliaram o efeito do tratamento térmico (N<sub>2</sub> em altas temperaturas) e químico (HNO<sub>3</sub> 67%) do carvão ativado, observando o aumento de adsorção de glicerol com a retirada de grupos funcionais presentes na superfície do carvão. Saengprachum Poothongkam & Pengprecha (2013) também utilizaram carvão ativado, com remoção de 84,5 % do glicerol presentes no biodiesel. Vasques (2010) também utilizou carvão ativado e modificado quimicamente para purificação de biodiesel, do qual cerca de 86% do glicerol foi removido no processo. Ainda utilizando carvão ativado, FADHIL et al. (2012) estudaram o uso de carvão ativado para a purificação de biodiesel, obtendo maior produtividade e melhores propriedades de combustível em comparação com aqueles purificados utilizando gel de sílica e o método de lavagem com água.

O trabalho realizado por Gomes et al. (2015) utilizou adsorventes naturais a base de celulose, no qual avaliou-se a variação do percentual dos adsorventes, com o uso de 1 %, 2 %, 5 % e 10 % (m/v) a temperatura de 25 °C por 10 min. Todos os adsorventes utilizados se mostraram eficientes para a remoção de impurezas de biodiesel.

De Paula et al. (2011) compararam diversos métodos de purificação. Esses métodos consistiam no uso de adsorventes. O melhor resultado foi observado com a utilização de bentonitas e bauxita, na remoção do sabão e glicerol livre, respectivamente.

O caráter microporoso das zeólitas, associado à seletividade de adsorção pelo tamanho molecular contribuíram para o desenvolvimento de estudos do material como adsorventes para biodiesel (BOTELHO et al., 2014), que comprovaram a eficiência do material para adsorção de sabão e manutenção dos índices de acidez.

Devido aos aspectos desodorizante, descolorante e descalinizante (ATADASHI et al., 2011) as argilas ativadas são intensamente utilizadas em processos de purificação de biodiesel. Leeruang & Pengprecha (2012), avaliaram a capacidade de adsorção de argila bentonita ativada com ácido sulfúrico, obtendo percentuais de remoção de glicerol de 47%. Silva D. (2014), avaliou a eficiência de diferentes argilas ativadas para a purificação de biodiesel. A purificação pelos adsorventes foi comprovada através da determinação do índice de acidez, sabão, teores de ésteres, viscosidade cinemática.

Para a purificação de biodiesel pelo método a seco usando argilas expandidas com quaternários de amônio encontra-se o trabalho de Lima (2015), que em seus resultados

demonstrou a efetividade e aumento da capacidade de adsorção das argilas com sais quaternários para adsorção de sabão e glicerol. O trabalho também consistiu em avaliar a possível interferência do surfactante na quantificação dos ésteres após o processo de purificação, provando que não há empecilhos no uso desse tipo de material para a lavagem a seco do biodiesel.

## *Capítulo 4*

---

# *Objetivos*

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 Geral

Avaliar a capacidade de adsorção de contaminantes de biodiesel por argila maranhense modificada com o sal quaternário de amônio brometo de cetiltrimetilamônio.

### 4.2 Específicos

- Caracterizar a argila por difração de raios X, fluorescência de raios X, espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e realização do teste de inchamento de Foster;
- Analisar a influência da massa do adsorvente e do seu tempo de contato no processo de remoção dos contaminantes;
- Comparar a capacidade de remoção dos contaminantes pelas argilas *in natura* e modificadas;
- Comparar a capacidade de remoção dos contaminantes pelas argilas e pelo processo usual de purificação do biodiesel;
- Comparar os métodos de purificação.

# *Capítulo 5*

---

## *Parte Experimental*

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

As análises de viscosidade cinemática das amostras de biodiesel foram realizadas no NCCA (UFMA). Os demais parâmetros de qualidade do biodiesel foram realizados no Laboratório de Interfaces e Materiais (UFMA);

Modificações da argila *in natura* e realização do teste de inchamento:

- Laboratório de Interfaces e Materiais (UFMA).

As caracterizações das amostras foram divididas nos seguintes Laboratórios:

- Central Analítica de Materiais (UFMA) - Difração de Raios X.
- Central Analítica (UFMA) - Espectroscopia na Região do Infravermelho, Termogravimetria.

### 5.1 Materiais e Reagentes

No processo de obtenção do biodiesel empregado nos testes de adsorção foram utilizados os seguintes reagentes, óleo de soja (comercial), álcool metílico (Synth) e o catalisador KOH (Vetec).

A amostra de argila foi coletada no município maranhense de Grajaú (tabela 2):

**Tabela 2.** Localização geográfica da amostra de argila estudada. Fonte: Figueiredo (2010).

Amostras	Coordenadas geográficas	
	Latitude	Longitude
Argila de Grajaú	06° 08' 18"	46° 52' 16"

O sal quaternário utilizado neste trabalho foi o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), com pureza de 98,0 %.

Na determinação da Capacidade de Troca Catiônica foram utilizados os seguintes reagentes (ISO FAR): Trietanolamina (PA), BaCl<sub>2</sub> (99%), MgSO<sub>4</sub>.7.H<sub>2</sub>O (98%), solução tampão NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl (pH= 10) e Na<sub>2</sub>EDTA (99%).

### 5.2 Métodos

#### 5.2.1 Preparo dos Adsorventes

Inicialmente a amostra de argila passou por um processo de limpeza, onde foi triturado em um moinho de bolas e posteriormente foram retirados resíduos (cascas, folhas, gravetos). Uma suspensão contendo a argila/água foi colocada em repouso por 24 h. Após esse tempo, o sobrenadante foi separado e a argila foi secada em estufa a 105 °C por 24 h. Por fim, a argila seca foi desagregada com o auxílio de almofariz e peneirada para a faixa granulométrica de 200 mesh, sendo esse material utilizado nas modificações e caracterizações.

### 5.2.2 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de troca iônica é umas das principais características das argilas, pois os íons encontrados nas lamelas desse tipo de material podem ser substituídos por outros de caráter orgânico. Há uma infinidade de metodologias encontradas na literatura para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC). O presente trabalho utilizou a metodologia do cloreto de bário tamponado com trietanolamina, descrita por Mehlich (1948), onde 1g de argila foi colocado em contato com 40 mL de solução tampão de TEA-BaCl<sub>2</sub> (TEA 0,338 mol/L e BaCl<sub>2</sub> 1,000 mol/L, na proporção 1:1), em agitação constante de 170 rpm por 16 h. Após esse período o material foi separado por centrifugação e lavada com água deionizada.

Em seguida, foi adicionada à amostra de argila, 20 mL da solução de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 0,025 mol/L, misturados sob agitação constante de 170 rpm por 2 h e centrifugada por 3 min a 3000 rpm. O sobrenadante (extrato final) foi transferido para um frasco fechado, e a amostra que continha a argila foi descartada.

Uma mistura de 5 mL do extrato final com 0,5 mL da solução tampão NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl, pH=10 e 2 gotas do indicador negro de eriocromo T, foi titulada com Na<sub>2</sub>EDTA 0,01 mol/L, até o ponto da viragem (cor violeta para a cor azul marinho). Como comparação foi realizado um branco, a mesma solução de Na<sub>2</sub>EDTA 0,01 mol/L foi usada para titular 5 mL da solução de MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0,025 mol/L com 0,5 mL da solução tampão NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>Cl, pH=10 e 2 gotas do indicador negro de eriocromo T.

Para o cálculo da CTC da argila em meq/100 g temos a seguinte equação 1:

$$CTC_{meq}/100g = 8(Vb - Va) \quad (1)$$

Onde Vb e Va são os volumes da solução de Na<sub>2</sub>EDTA gastos na titulação do branco e da amostra da argila, respectivamente; o valor 8 refere-se à oitava parte (5 mL) retirada do volume de 40 mL.

### 5.2.3 Preparo das argilas organofílicas

A modificação da argila foi feita com base no procedimento descrito por Barbosa et al. (2012), onde uma suspensão contendo 25 g de argila e 500 mL de água deionizada foi misturada com uma solução de Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), sob agitação por 3 h a 80 °C. A solução do CTAB foi preparada adicionando-se uma massa do surfactante em 100 mL de água deionizada, sob agitação por 30 min. As massas utilizadas do sal correspondiam a 50, 100 e 150% da CTC da argila empregada. Decorrido o tempo, a argila foi lavada com água deionizada e filtrada a vácuo, até que a condutividade e pH do sobrenadante permanecessem constantes, sendo este um parâmetro para retirada do excesso de íons brometo. Por fim, o material obtido

foi seco em estufa a 105 °C por 24 h, sendo macerado e peneirado (200 mesh) após a secagem. A massa do CTAB a ser utilizada na modificação da argila foi calculada pela equação 2:

$$m_{sal} = m_a \cdot CTC \cdot f \cdot PM_{sal} \quad (2)$$

Onde  $m_{sal}$  = a massa de CTAB a ser utilizada na modificação;  $m_a$  = argila a ser modificada; CTC = Capacidade de Troca Catiônica obtida;  $f$  = fator correspondente a CTC (0,5, 1 e 1,5) e  $PM_{sal}$  = massa molar do CTAB em  $gmmol^{-1}$ ).

#### 5.2.4 Caracterização das argilas

As argilas *in natura* e modificadas com o sal CTAB foram caracterizadas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TG). O teste inchamento de Foster foi realizada pelo método de descrito por Diaz (2008).

##### 5.1.1.1 Difração de Raios X

A difração de raio X é a principal técnica utilizada para determinar as fases cristalinas presentes nas argilas. O princípio dessa técnica consiste em incidir um feixe de raios X em um cristal, como consequência há a interação desse feixe com os átomos daquele cristal, que originam o fenômeno de difração, tal fenômeno ocorre segundo a lei de Bragg, descrita na equação 3, e estabelece relação entre o ângulo de difração e as distâncias entre cada fase cristalina. Argilas quimicamente modificadas com sais quaternários de amônio, apresentam como principais características na difração de raio X o aumento das distâncias basais em  $2\theta$ .

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

A estrutura cristalina das amostras foi investigada através de difração de raio X, usando-se um difratômetro D8 Advance da Bruker equipado com tubo de radiação Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  (40 kV, 40 mA) no intervalo de 10°-100° (0,05°/passo com 0,3 s/passos).

##### 5.1.1.2 Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raio X é uma técnica elementar não destrutiva, que permite a identificação de materiais, tal identificação somente é possível porque as amostras são bombardeadas por raios X de energias específicas, que possibilitam a ionização dos níveis de energia mais internos dos átomos presentes nessas amostras, como consequência há a liberação do excesso de energia através da emissão de um fóton X de energia, igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição. Esta radiação é característica do elemento que sofreu a radiação e por isso é possível qualificar e quantificar os elementos que compõem a amostra (OLIVEIRA, 2009; WANG et al., 2012).

A composição química das argilas *in natura* e modificadas foram obtidas por fluorescência de raios X, por comprimento de ondas dispersivo (WDXRF), modelo S8 Tiger da Bruker AXS, contendo um tubo de raios X refrigerado a água, com ânodo de Rh, janela de Berílio de 75  $\mu\text{m}$  e uma tensão de aceleração máxima de 60 kV.

#### 5.1.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A análise qualitativa de materiais pode ser obtida por espectroscopia de infravermelho, que é uma das principais técnicas de caracterização, é utilizada para análises da composição estrutural da amostra tal como detecção de grupos funcionais, assim como na identificação de compostos ou detecção de impurezas (VOGEL, 2006). O resultado se dá através do mecanismo de vibração molecular fundamental, que se refere a interação matéria-energia.

Na caracterização por espectroscopia no infravermelho empregou-se a técnica de pastilha (disco prensado) de KBr. Misturou-se uma pequena quantidade (0,5 a 1,0 mg) da argila com cerca de 100 mg de brometo de potássio seco e pulverizado. A mistura foi prensada, sob pressão de 10 a 15 KPsi, formando um disco transparente e em seguida colocado no espectrômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21, para obtenção do espectro de absorção na faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.1.1.4 Análise Térmica

A termogravimetria (TG) avalia a quantidade de composto orgânico intercalado, sua decomposição em função da temperatura e ainda as etapas de desidratação e decomposição da argila. Essa análise pode ser útil tanto para identificação de fases quanto para a sua quantificação. A massa da amostra é monitorada durante o seu aquecimento rigorosamente controlado, por intermédio de uma balança de precisão analítica, para o registro e quantificação de qualquer perda ou ganho de massa.

As análises termogravimétricas foram feitas em um equipamento da Shimadzu, modelo DTG-60H. As condições das análises foram: atmosfera de  $\text{N}_2$  na vazão de 50 mL/min a temperatura ambiente até 1000  $^{\circ}\text{C}$ , com razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (ALMEIDA NETO, 2011).

#### 5.1.1.5 Inchamento de Foster

O método de inchamento de Foster consiste em verificar a afinidade do sal quaternário com moléculas orgânicas, no qual 0,85 g de argila e 10 mL do solvente (em proveta), efetuando-se a leitura do inchamento após 24 h do solvente em contato com as argilas, sem agitação. Após esse período, agita-se por 5 min, deixa-se em repouso por mais 24 h, e realiza-se a leitura do

inchamento. A observação do inchamento é dado através do volume final ocupado pela argila na proveta.

### 5.2.5 *Obtenção de biodiesel de Soja*

O óleo de soja foi seco a 105 °C durante 4 h. Em seguida, misturado com a solução alcoólica (álcool metílico ou etílico) do catalisador (KOH). O biodiesel foi preparado usando condições reacionais ótimas. Para o biodiesel metílico de soja (BM) utilizou-se as seguintes condições: 100 g óleo de soja refinado; 1,5 g de hidróxido de potássio; 40 mL de metanol; 90 minutos de agitação a temperatura ambiente. (SANTOS, S., 2010). O processo de conversão dos ésteres foi acompanhado por cromatografia de camada delgada.

### 5.2.6 *Lavagem com água*

A purificação do biodiesel com água foi realizada inicialmente, com uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5%, nas seguintes razões equivalentes de HCl/biodiesel etílico de 0,5:1 (25 mL de HCl 0,5% e 50 mL de biodiesel) e posteriormente com água destilada até pH neutro. A mistura permaneceu em repouso por 20 min, em seguida a fase aquosa foi separada por decantação, necessitando ainda ser centrifugada por 15 minutos a 10000 rpm, à temperatura de 20°C, para que a água fosse adequadamente removida da fase rica em ésteres. O biodiesel lavado foi caracterizado segundo item 5.2.8.

### 5.2.7 *Lavagem a seco*

Para a etapa de purificação do biodiesel a seco, 0,25 g do adsorvente foi pesado em erlenmeyer de 125 mL e seco em estufa a 110 °C por 4h. Logo após, o material foi mantido em dessecador para evitar absorção de umidade do meio. Por fim os adsorventes foram colocados em contato com 50 mL de biodiesel a temperatura de 27° C durante 4h em mesa agitadora a 150 rpm. Ao término do processo, as amostras de biodiesel foram filtradas (papel de filtro 125 mm C40 Brama Unifil) e caracterizadas segundo item 5.2.8.

#### 5.1.1.6 *Cinética de adsorção*

Os estudos cinéticos de adsorção foram realizados em batelada, na temperatura de 27.6°C com as argilas *in natura*, AO100, AO150 e AO200, nos quais 0,25 g de material adsorvente e 50 mL de biodiesel foram submetidos à agitação mecânica a 150 rpm por tempos pré-determinados (1,5; 10; 30; 60; 120, 180 e 240 min). Após o tempo de contato, o adsorvente foi separado por filtração (em papel de filtro 125 mm C40 Brama Unifil) e a amostra do biodiesel foi caracterizada de acordo com o método Ca 14-56 AOC, para determinação de glicerol livre (GL).

### 5.1.1.7 Dosagem do adsorvente

Os adsorventes permaneceram em contato com 50 mL de biodiesel, em seus respectivos tempos de equilíbrio, com agitação mecânica de 150 rpm à temperatura de 27.8 °C. Variou-se a massa das argilas de 0,25 a 2,0 g (0,25; 0,50; 0,75; 1,0 e 2,0 g). Após o tempo de contato, o adsorvente foi filtrado e a amostra do biodiesel purificado foi caracterizada de acordo com o método Ca 14-56 AOC.

### 5.2.8 Caracterização do biodiesel

#### 5.2.8.1 Índice de Acidez (IA)

O índice de acidez (IA) mostra o estado de conservação dos óleos e gorduras, é definido como o número de massa de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres na amostra. Ele foi determinado pesando-se 2,0 g do biodiesel em um erlenmeyer, em seguida adicionou-se 50 mL de isopropanol. Posteriormente, acrescentou-se 2 gotas do indicador fenolftaleína 1,0% e titulou-se com solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,01 mol/L até atingir a coloração rósea. Procedimento similar foi seguido para o teste do branco. O índice de acidez, em mgKOH/g, foi obtido pela equação 4.

$$IA = (A - B) \cdot 56,1 \cdot M \cdot \frac{f}{W} \quad (4)$$

Onde A é o volume, em mililitros, de solução alcoólica de KOH usados para titular uma amostra até o ponto de viragem; B é o volume de KOH gasto na titulação do branco, em mililitros; M é a concentração da solução alcoólica de KOH, em mol por litro; W é a massa da amostra, em gramas; e f é o fator de correção.

#### 5.2.8.2 Teor de Sabão (TS)

Indicam a quantidade de oleato de potássio, formados pela reação entre o catalisador e os ácidos graxos livres. O procedimento utilizado para determinar o teor de sabão foi feito com base no método adaptado, descrito em Cc17-19 da AOCs. 10g de amostra de biodiesel foi dissolvida em 49mL de acetona e 1mL de água destilada e foi adicionado 1mL de uma solução 0,4% em água de azul de bromofenol. Esta solução foi titulada com uma solução 0,01molL<sup>-1</sup> de HCl, até a mudança de coloração. (TS), em mg/Kg, foi obtido pela equação 5.

$$TS = (V_a - V_b) \cdot 320 \cdot C \cdot \frac{f}{W} \quad (5)$$

Onde V<sub>a</sub> é o volume, em mililitros, de solução alcoólica de HCl usados para titular uma amostra até o ponto final; V<sub>b</sub> é o volume de HCl gasto na titulação do branco, em mililitro; C é a concentração da solução alcoólica de HCl, em mol por litro; W é a massa da amostra, em quilograma; e f é o fator de correção.

### 5.2.8.3 Teor de Metanol (TM)

O método de destilação fracionada foi utilizado para determinar o teor de metanol (TM) do biodiesel. Em balão de fundo chato de 20 mL previamente pesado e tarado adicionou-se 10 g da amostra de biodiesel. A amostra foi mantida a 70°C durante 1h em rota evaporador, acoplado à um sistema de resfriamento. Decorrido esse tempo, a amostra é resfriada em dessecador até a temperatura ambiente. Em seguida pesa-se a amostra e repete-se a operação no rota evaporador e resfriamento até peso constante. Os cálculos de determinação do teor de álcool foram efetuados segundo equação 6:

$$TM = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} * 100 \quad (6)$$

Onde

T = Teor de metanol (%);

mi= massa inicial da amostra (em g);

mf= massa final da amostra (em g).

### 5.2.8.4 Viscosidade Cinemática a 40 °C ( $\mu$ )

Descreve-se o procedimento para a determinação da viscosidade cinemática, como a medição do tempo de escoamento de um determinado volume de líquido, que flui através de um viscosímetro (capilar de vidro calibrado), à temperatura de 40 °C no equilíbrio (ASTM-D-88, ABNT-MB326). As amostras de biodiesel foram escoadas por capilar de constante 0,008064 CST/s, no qual cronometrou-se o tempo de escoamento da amostra para aplicação dos valores na equação abaixo:

$$\mu = K * T \quad (7)$$

Onde:

$\mu$  - É a viscosidade cinemática;

K - É a constante do capilar (é específica e varia de capilar para capilar);

T- É o tempo em segundos de escoamento da amostra.

### 5.2.8.5 Teor de água (U)

A determinação do teor de água (U) é um parâmetro legal para a avaliação da qualidade de biodiesel. O método padrão utilizado pela ANP está previsto em norma (ASTM - D6304). Entretanto na impossibilidade de efetuar o método oficial, a técnica empregada para determinação do teor de água foi baseada na perda por dessecação (LUTZ, 1985), que consiste em pesar de 2 a 10 g da amostra em cápsula de porcelana ou de metal, previamente tarada, e submetê-la a aquecimento durante 3 horas em estufa. Decorrido esse tempo, ela é resfriada em

dessecador até a temperatura ambiente. Em seguida pesa-se a amostra e repete-se a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante. Os cálculos de determinação do teor de água foram efetuados segundo equação 8:

$$U = \frac{(mi - mf)}{mi} \quad (8)$$

Onde:

U= teor de água do biodiesel (mg/Kg);

mi= inicial da amostra (g);

mf=final da amostra (perda de massa em g);

M= massa inicial da amostra (Kg).

#### 5.2.8.6 Massa Específica ( $\rho$ )

A determinação da massa específica foi realizada seguindo procedimento equivalente a determinação de densidade de líquidos, com picnômetro. Inicialmente procedeu-se a calibragem do picnômetro com água destilada à temperatura ambiente. O mesmo aparelho previamente calibrado, limpo e seco foi pesado vazio e posteriormente com a amostra do biodiesel que foi imerso em água e no qual foi medida sua temperatura com termômetro. Calculou-se sua densidade pela equação 9, obtendo os resultados em Kg/L, como requerido pela norma da ANP (ASTM -D 1298) para os valores de massa específica.

$$d = \frac{m}{v} \quad (9)$$

Onde:

d = a densidade da amostra (Kg/L);

m = a massa pesada da amostra no picnômetro (Kg);

v = é o volume real medido pelo picnômetro calibrado.

#### 5.2.8.7 Glicerol Livre (GL)

Em uma amostra contendo a glicerol induz-se a saponificação para que ocorra a liberação da glicerol em forma de éster. Em seguida, ocorre a separação da glicerol da parte graxa com o auxílio de água acidificada. A metodologia foi modificada do método Ca 14-56 AOC (2000).

O procedimento para determinar a glicerol livre consistiu em tomar-se uma amostra de 3g do biodiesel de soja em um funil de separação de 500 mL. Adicionou-se 20 mL de água destilada e 0,5 mL de ácido sulfúrico (1:4), agitou-se para homogeneizar a solução e deixou-se em repouso até a separação das duas fases. A fase mais densa (mais clara) foi retirada do funil de separação e colocada em um erlenmeyer de 250 mL. A glicerol livre foi determinada com a

PARTE EXPERIMENTAL

---

solução retirada do funil de separação. Adicionou-se 50 mL de solução de periodato de sódio 5,5 g.L<sup>-1</sup> deixando-se em repouso por 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 4,0 g de bicarbonato de sódio e 1,5 g de iodeto de potássio, agitando para homogeneizar. Essa solução foi titulada com arsenito de sódio 0,1 N até a coloração ficar um pouco mais clara, em seguida adicionou-se 3 gotas de solução de amido, continuou-se a titulação até a viragem do analito, ou seja, quando a solução estava incolor. O cálculo foi baseado na equação 10:

$$GL(\%) = \frac{(VB - V1) \times T \times 0,1}{W} \quad (10)$$

Onde

GL= glicerol livre (%)

VB=volume de arsenito gasto no branco (mL);

V1= volume de arsenito gasto na amostra de biodiesel (mL);

T= título da solução de arsenito (2,2);

W= Amostra de biodiesel (g).

## *Capítulo 5*

---

# *Resultados e Discussão*

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados resultados de caracterização dos adsorventes obtidos e dos ensaios de purificação de biodiesel metílico por adsorção e lavagem úmida.

### 6.1 Caracterização dos Adsorventes

A figura 7 apresenta a argila *in natura* (a) com capacidade de troca catiônica 47,2 meq/100 g, na literatura esse valor de CTC é próximo de argilas que possuem minerais de illita, esse tipo de mineral possui divisão das camadas 2:1, ou seja, possuem duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica, a partir dessas informações foi possível obter as argilas organofílicas. Nesse trabalho utilizou-se proporções maiores de sal quaternário de amônio, pois via de regra as características físico- químicas de uma argila organofílica depende do sal quaternário e não apenas da quantidade utilizada (MENEZES et al., 2008).

**Figura 7.** Amostras de argilas a) *in natura* e organofílicas b) AO100, c) AO150, d) AO200.



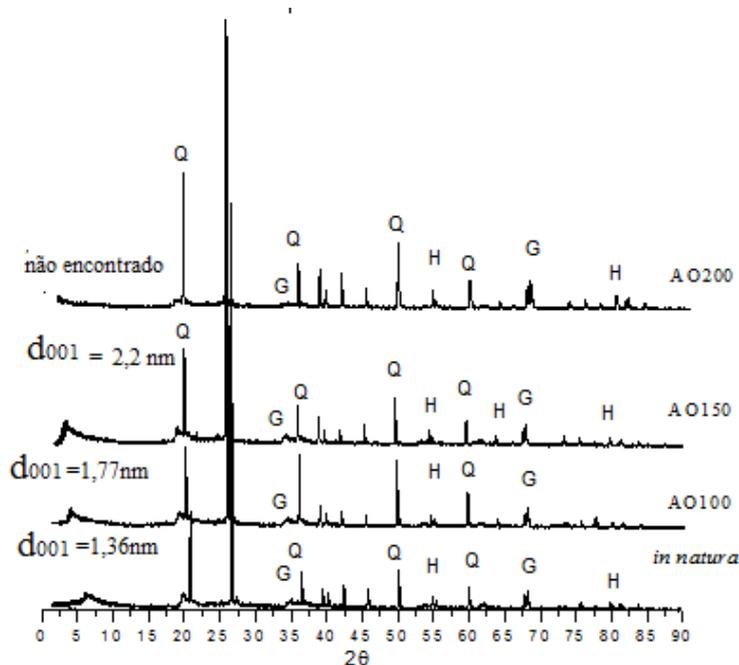
As argilas obtidas (figura 7) não apresentaram nenhum tipo de mudança no seu aspecto físico. A condutividade de todos os materiais foram mantidos na faixa de 39,0 mV, e pH 5,9, que indicam a remoção de qualquer presença de excesso de brometo, o uso dessa faixa foi condicionada pela água utilizada no processo, na literatura são encontrados faixas maiores, que são limitadas pela funcionalização da argila obtida (CAVALCANTI et al., 2009).

#### 6.1.1 Difração de Raio X

A figura 8 apresenta os difratogramas das argilas organofílicas preparadas com diferentes concentrações (100, 150 e 200% da CTC) do sal CTAB. Em trabalho realizado por Figueredo (2010), a argila *in natura* utilizada foi caracterizada como material misto com alto teor de silício, que pode ser observado nos intensos picos de quartzo, a presença desse mineral pode mascarar a presença de argilominerais na análise de DRX (SANTOS, 1989), ainda assim é possível observar a presença de hematita ( $2\theta \approx 54^\circ$ ,  $4^\circ$  e  $80,7^\circ$ ), geotita ( $2\theta \approx 36,6^\circ$ ;  $67,2^\circ$ ), duas diferentes formas de óxido de ferro. Observa-se que mesmo após a organofiliação, há a

permanência desses picos, indicando que não houve mudança na composição cristalina das argilas modificadas, já que a manutenção dessa composição garante um material uniforme e eficiente para estudos como adsorvente.

**Figura 8.** Difratomogramas de raios X das argilas *in natura* e organofílicas AO100, AO150 e AO200.



Legenda: G= Geotita; H= Hematita; Q= quartzo.

A argila *in natura* apresentou espaçamento basal  $d_{001}$  de 1,36 nm. Após a organofilização das argilas, notou-se um acentuado aumento das distâncias interplanares de AO100 e AO150 para 1,77 e 2,20 nm respectivamente, portanto é possível associar esse aumento à incorporação do sal quaternário por troca iônica nas lamelas das argilas, que promove a modificação de seus espaços interlamelares, diminuindo o ângulo de difração, e consequentemente aumentando a distância basal do material (PAIVA et al., 2008; YU et al., 2014; LIRA et al., 2016). A distância basal  $d_{001}$  da argila AO200 não foi identificada, esse fenômeno pode ser explicado pelas diferentes formas que os grupos alquilamônio podem ser inseridos entre as lamelas da argila, deslocando o ângulo  $2\theta$  abaixo do limite detectado pelo equipamento (LIRA JR., 2015).

### 6.1.2 Fluorescência de Raios X

A composição química das argilas *in natura* e modificadas com capacidade de troca catiônica 100%, 150% e 200% (AO100, AO150 e AO200) foram determinadas por fluorescência de raios X, e são apresentadas na tabela 3:

**Tabela 3.** Valores da composição química das argilas por análise de fluorescência de raios X.

Óxidos	Amostras			
	<i>In natura</i>	<i>AO100</i>	<i>AO150</i>	<i>AO200</i>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	65,87	64,25	63,64	62,63
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	16,69	9,88	9,81	9,77
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,39	9,64	9,54	8,90
<b>K<sub>2</sub>O</b>	14,14	9,52	9,94	9,59
<b>TiO<sub>2</sub></b>	13,22	9,4	9,92	9,53
<b>MgO</b>	16,69	9,88	9,82	9,87
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,63	0,93	0,04	0,1
<b>CaO</b>	0,78	0,65	0,15	0,06
<b>MnO</b>	0,41	0,53	-	-
<b>Rb<sub>2</sub>O</b>	0,33	-	-	-

Os percentuais de silícios acima 60 %, confirmam a presença dos picos de alta intensidade de quartzo (Q), assim como a presença de óxido ferro, que justificam os picos de hematita (H) encontrados no DRX (FIGUEREDO, 2010; SILVA, D., 2014). As argilas apresentam percentuais altos de óxido alumínio, a presença de alumina tem fator importante em processos de adsorção, pois interagem com compostos polares, tornando o material potencial adsorvente (SANTOS, 1989).

As argilas modificadas apresentaram perdas significativas dos óxidos de ferro, alumínio e potássio, um resultado esperado, tendo em vista a organofilização do material que exige uma etapa final de lavagem para retirada de sal quaternário de amônio em excesso e consequentemente pode haver diminuição de algumas dessas espécies.

A presença de óxidos de cálcio em percentuais menores que 1% explicam o valor equivalente encontrado para a CTC de 47,2 meq/100g, a presença desses cátions são fundamentais na etapa de organofilização, pois garantem que a troca é máxima e eficiente na superfície interlamelar das argilas.

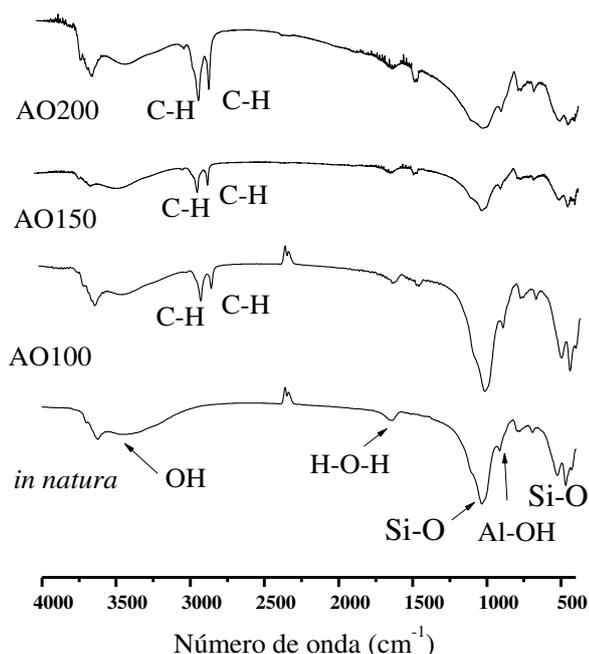
### 6.1.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A figura 9 apresenta os espectros de infravermelho das argilas *in natura* e organofílicas para os espectros com bandas de absorção na região de 3600-3400 cm<sup>-1</sup>, atribuídos ao estiramento  $\nu(\text{OH})$  simétrico e assimétrico referente ao alongamento das moléculas de água

ligadas por hidrogênio. A presença de moléculas de água coordenadas existentes na estrutura do retículo  $\delta$  (HOH) foi detectada em torno de 1650 e 1580  $\text{cm}^{-1}$  confirmando sua adsorção nas lamelas do material (DAVID et al., 1993; DOS SANTOS et al., 2002).

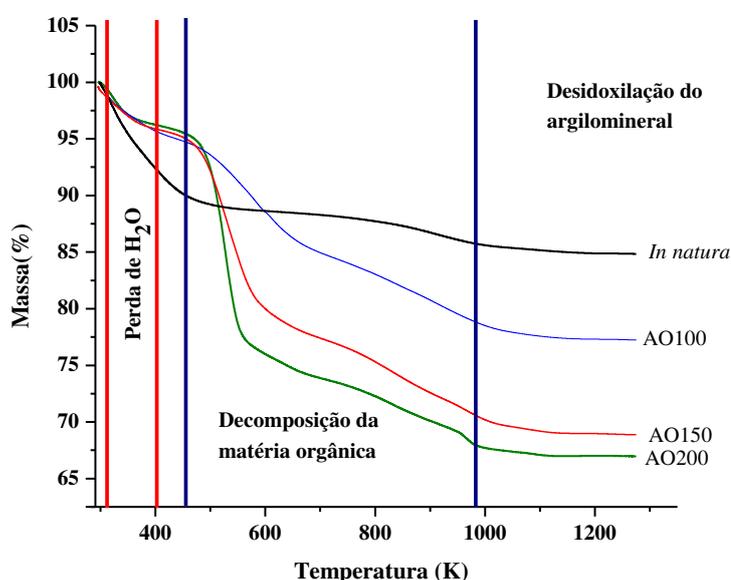
É possível observar apenas nos espectros das argilas organofílicas um par de bandas na faixa compreendida entre 2851 – 2918  $\text{cm}^{-1}$ , que confirmam a organofilização, uma vez que são provenientes dos estiramentos vibracionais assimétricos e simétricos de C-H, dos grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$  presentes nas cadeias dos sais quaternário de amônio (SILVERSTEIN et al., 1994; PAIVA et al., 2008; MOTA, 2010). É perceptível a manutenção da estrutura básica da argila pela presença dos picos em 1034  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de estiramento assimétrico Si-O, vibrações de deformação Al-OH em 882  $\text{cm}^{-1}$  (DOS SANTOS et al., 2002; LOPES & PENHA, 2011).

**Figura 9.** Espectroscopia na Região do Infravermelho das argilas *in natura* e organofílicas AO100, AO150 e AO200.



#### 6.1.4 Termogravimetria

A análise termogravimétrica apresentada na figura 10, analisa entre outros aspectos, a perda de massa de um determinado material com o gradativo aumento de temperatura.

**Figura 10.** Análise termogravimétrica das argilas *in natura* e AO100, AO150 e AO200.

A argila *in natura* tem perda de massa de 8,9%, em intervalos de temperaturas 310 a 499 K, que indicam a presença de água absorvida nas regiões lamelares do material. Com a organofilização esse valor diminui visivelmente para 4,7% de perda de massa para todas as argilas organofílicas, indicando que o material se tornou hidrofóbico (DIAZ, 2008). Em um segundo intervalo de temperatura, compreendido de 350 a 980 K, há a maior perda de massa, na região de compostos orgânicos, observa-se que é proporcional ao aumento de sal quaternário de amônio presente nas argilas organofílicas.

A argila AO200 apresentou perdas de massa próximas a argila AO150, apesar de possuírem percentuais de CTAB diferentes, é possível que possa ter havido absorção externa do sal quaternário, provocando uma saturação do material (LOPES & PENHA, 2011).

Na figura 10 também é possível observar que a partir de 980 K, todas as argilas tem suas perdas de massas estabilizadas, esse intervalo compreende a perda de hidroxilas por parte das argilas.

#### 6.1.5 Inchamento de Foster

As faixas de inchamento das argilas nos solventes são avaliados conforme descrito na tabela 4:

**Tabela 4.** Valores referentes ao inchamento das argilas organofílicas em solventes orgânicos.

Inchamento	Faixa
Não houve inchamento	$\leq 0,47$ mL

<b>Baixo</b>	$\geq 0,7$ a $1,2$ mL
<b>Médio</b>	$= 1,88$ mL
<b>Alto</b>	$> 1,88$ mL

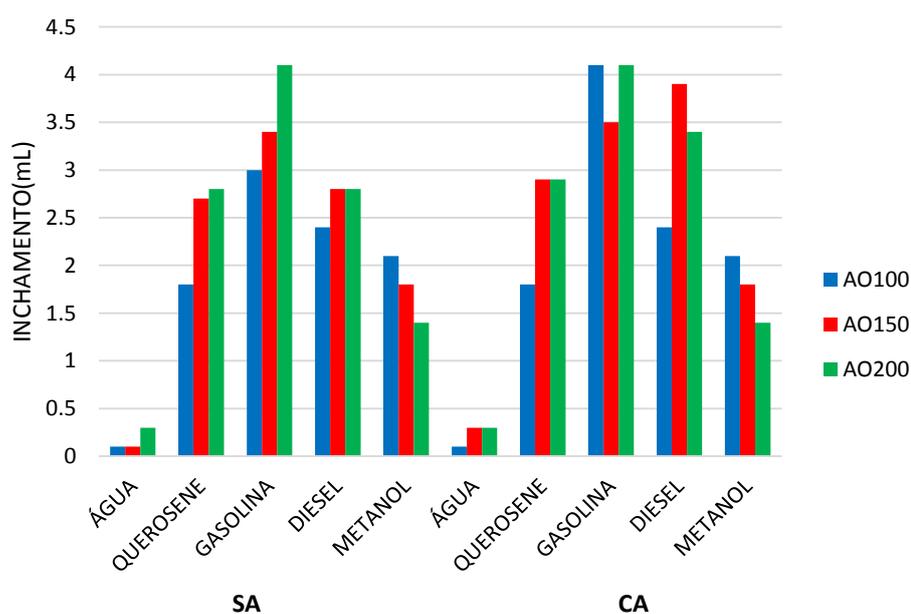
Com auxílio da tabela 4 e a figura 11, é possível observar o baixo inchamento das argilas AO100, AO150 e AO200 em água, com valores equivalentes a 0,3 mL, comprovando que há a presença do sal quaternário de amônio nos materiais e que após o processo de organofilização elas se tornaram hidrofóbicas.

As diferentes formas como o sal quaternário de amônia consegue se acomodar nas camadas interlamelares das argilas deve ter interferido nos inchamentos, pois somente as argilas AO150 e AO200 obtiveram inchamentos perceptíveis com agitação (CA), em contato com diesel, demonstrando que há influência da superfície de contato entre as argilas e esse solvente para inchamento do material (LOPES & PENHA, 2011; LIRA, 2015).

A argila AO200 possui maior quantidade de sal quaternário de amônio, apresentando um inchamento de 1,4 mL em metanol, que compreende a faixa de baixo inchamento, logo é um comportamento esperado tendo em vista a alta polaridade desse solvente.

O solvente que apresentou maior interação com as argilas foi a gasolina, com valores acima de 1, 88mL, pois entre todos os solventes usados é o que possui maior cadeia de hidrocarbonetos, gerando uma maior interação entre a argila modificada com o solvente.

**Figura 11.** Inchamento de Foster sem agitação (SA) e com agitação (CA) das argilas organofílicas modificadas com diferentes concentrações de sal quaternário de amônio.



---

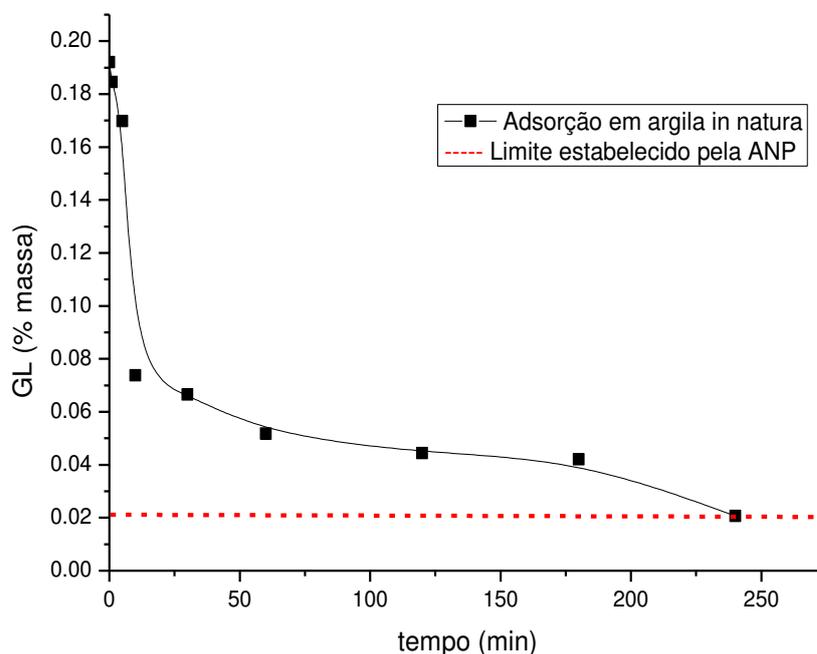
## 6.2 Testes de Purificação de Biodiesel

### 6.2.1 Ensaios Cinéticos

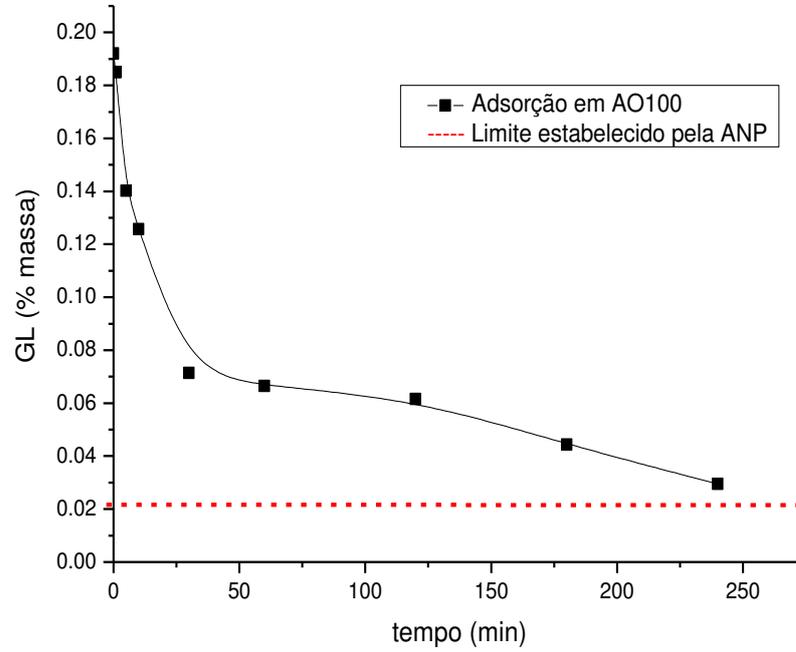
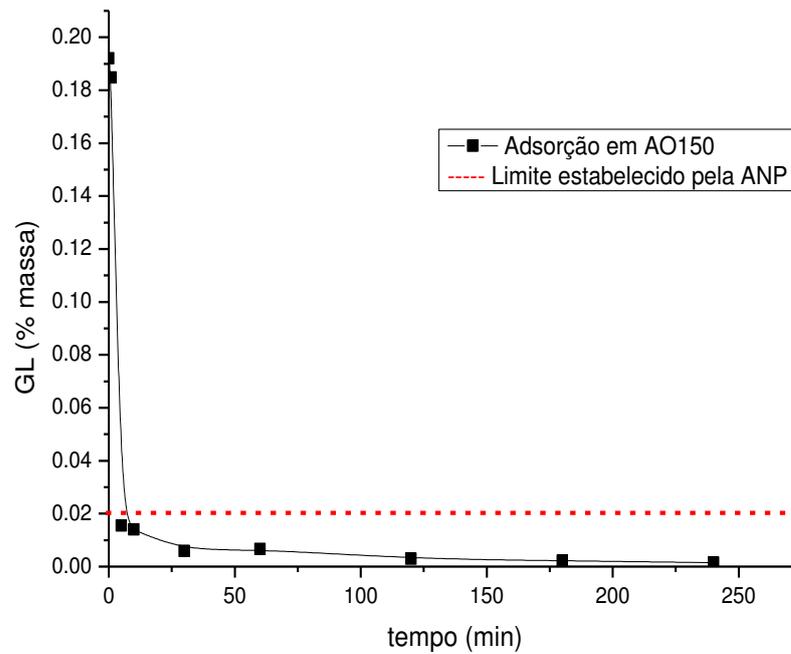
As cinéticas de adsorção dependem das interações entre o adsorvato e o adsorvente, e descrevem o tempo necessário para remover os contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de resistência do adsorvato na interface sólido- líquido (LIU et al., 2009), nesse sentido é essencial o uso de cinéticas de adsorção para avaliar a taxa de diminuição dos contaminantes presentes em biodiesel. As figuras 12 a 15 apresentam as cinéticas de adsorção, no qual acompanhou-se a adsorção de glicerol livre (GL) nos biodieseis metílico em função do tempo de contato com argila *in natura* e argilas organofílicas com troca catiônica de 100,150 e 200 % (AO100, AO150 e AO200 respectivamente). O intervalo cinético máximo foi estabelecido com base em trabalhos já descritos na literatura para purificação a seco (FACCINI, 2008; SANTOS, S., 2010; SILVA, D. 2014), que indicam 240 min para que a cinética atinja o equilíbrio. Um outro aspecto para a escolha desse intervalo é o tempo gasto na lavagem úmida, que em escala laboratorial dura em média 1h30min.

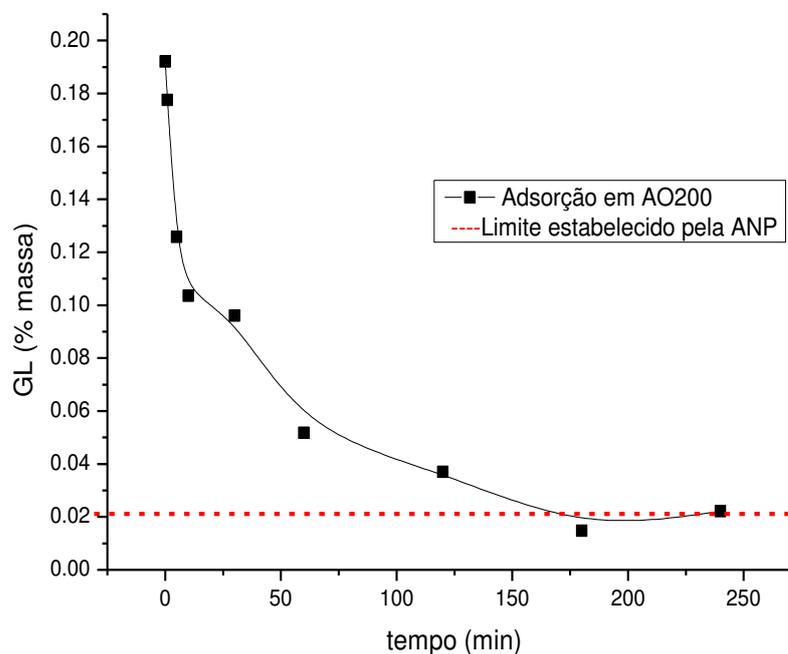
Os teores de GL presentes no biodiesel antes dos ensaios cinéticos foram 0,19 %, esse valor é praticamente dez vezes maior que o exigido em norma pela ANP (0,02 %), a presença de glicerol pode gerar uma infinidade de problemas nos motores (LOBO et al., 2009). Nesse sentido, o uso de um biodiesel com alto teor de glicerol foi intencional, visto que objetivo desse estudo é a purificação final e a influência da organofilização para remoção desse contaminante.

As cinéticas apresentam rápida adsorção de GL logo nos primeiros 10 min, à medida que a superfície dos adsorventes ficam saturados, o processo ocorre mais lentamente. Observa-se na figura 12 que a adsorção com a argila *in natura* mantém os valores de GL a 0,04% constantes até 180 min da cinética e posteriormente em 240 min alcança o limite definido pela ANP de 0,02%, é comum na literatura encontrar essa oscilação nas cinéticas envolvendo a purificação a seco do biodiesel, pois, ao contrário de sistemas que possuem apenas um adsorvato, o biodiesel é considerado uma matriz multielementar, onde pode haver saturação mais rapidamente dos sítios ativos das argilas pela competição entre os contaminantes ou mesmo adsorção do próprio biodiesel (SILVA, D. 2014).

**Figura 12.** Cinética de adsorção de glicerol livre em argila *in natura*.

A interação entre a argila AO150 e o GL mostraram-se maiores do que com as demais argilas organofílicas, pois atingiu o equilíbrio cinético em 30 minutos de contato com o biodiesel. Apesar dos mecanismos de adsorção para biodiesel serem considerados complexos, pois podem envolver tanto adsorções nas regiões lamelares, pela acomodação do contaminante nesses espaços, como também por reações químicas dos contaminantes, é possível associar a melhora da resposta da argila AO150 como adsorvente, pela presença do sal quaternário de amônio. O mesmo não foi observado nas argilas AO100 e AO200 ( figura 14 e 15), a primeira apesar de apresentar uma nítida adsorção de GL não obteve um percentual no limite estabelecido pela ANP, que é de 0,02 %, já a argila AO200, teve um comportamento parecido com a argila *in natura*, alcançando o percentual de 0,02 % de GL em 240 min, esses resultados não se mostram interessantes para adsorventes que podem substituir a lavagem úmida, uma vez que o uso da lavagem a seco terá como benefício otimizar a obtenção do biodiesel com a diminuição do tempo gasto no processo de purificação.

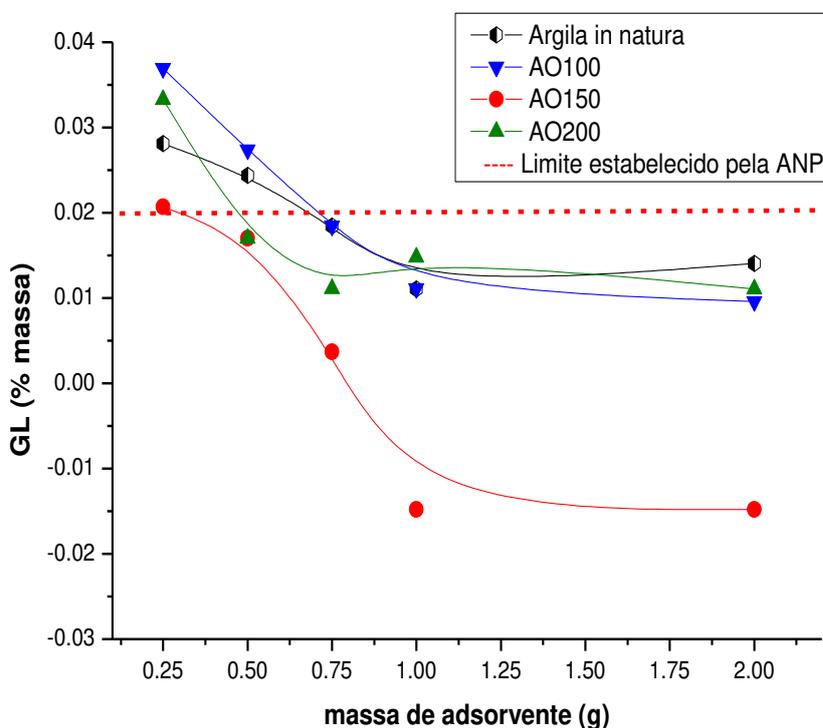
**Figura 13.** Cinética de adsorção de glicerol livre em argila AO100.**Figura 14.** Cinética de adsorção de glicerol livre em argila AO150.

**Figura 15.** Cinética de adsorção de glicerol livre em argila AO200.

### 6.2.2 Efeito da dosagem

A avaliação da quantidade máxima de glicerol livre adsorvida por grama de argila foi avaliada através variação da massa de adsorvente, conhecida também como dosagem. Os mecanismos de adsorção do biodiesel por vezes são considerados complexos, pois, precisam analisar o comportamento do adsorvente para uma variedade maior de adsorvatos.

Observa-se na figura 16, que o uso de 1g de adsorvente já não contribuem para a diminuição do percentual de glicerol livre nas amostras, visto que, após alcançarem valores de GL iguais a 0,01 % não há mais alteração desses valores. O que pode caracterizar a saturação dos sítios ativos dos adsorventes pelos diversos contaminantes presentes no biodiesel, tais como glicerol, sabão, água e o próprio biodiesel, que geram a dopagem do adsorvente (FACCINI, 2008; SILVA, D., 2014). Observa-se que o perfil de dosagem entre as argilas *in natura* e modificadas AO100 e AO200 são próximos, indicando que a presença do sal quaternário nesse aspecto tem pouca influência no aumento de adsorção desse contaminante.

**Figura 16.** Efeito da massa e do tipo de adsorvente sobre o teor de glicerol livre (GL).

A argila AO150, apresentou percentuais de GL menores com 0,25 g de adsorvente. Entretanto o material obteve valores negativos de GL a partir da adição de 1g da AO150. O método titulométrico utilizado pra determinação desse parâmetro não é sensível quanto a presença de traços de glicerol, uma vez que sua resposta advém da ação de oxidação do periodato sobre o glicerol, que por questões reacionais pode indicar valores que ultrapassam o volume gasto no branco (RIBEIRO, 2011). Para análise quantitativa de traços, o método mais indicado seria a cromatografia gasosa. Porém o método titulométrico se mostra efetivo para demonstrações de valores dentro do limite aceito pela ANP.

### 6.2.3 Comparação entre os Métodos de Purificação

Nas tabelas 5 e 6 são apresentados parâmetros de qualidade dos biodieseis purificados com as argilas *in natura*, AO100, AO150 e AO200 e pelo método convencional.

Os resultados apresentados na tabela 5 mostram que o biodiesel metílico produzido apresentou índice de acidez médio de 0,39 mgKOH/g, mantendo-se abaixo limite do estabelecido em norma pela ANP (0,50 mgKOH/g), mesmo não sendo propriamente um contaminante, o índice de acidez indica o estado de conservação do biodiesel, os valores altos de IA originam-se da hidrólise dos triglicerídeos, por isso esse parâmetro deve ser monitorado, antes e após qualquer processo de purificação.

O processo de lavagem a seco apresentou uma visível diminuição dos valores de IA para as amostras de biodiesel tratadas com as argilas. A lavagem úmida geralmente apresenta valores de IA altos, consequentes da utilização de ácidos para neutralização dos catalisadores, o que não foi o caso do biodiesel obtido após lavagem úmida, que tem valor médio de IA igual a 0,22 mgKOH/g. Ambos os processos de purificação mostraram-se eficientes para manutenção desse parâmetro.

**Tabela 5.** Avaliação do índice de acidez (IA), viscosidade cinemática ( $\mu$ ) e massa específica ( $\rho$ ) de biodiesel metílico bruto (BM), lavado com água (BL) tratado com as argilas *in natura* (BN) e organofílicas AO100 (BAO100), AO150 (BAO150) e AO200 (BAO200).

Amostras	IA mgKOH/g	$\rho$ Kg/m <sup>3</sup>	$\mu$ (mm <sup>2</sup> /s)
<b>BM</b>	0,39±0,01	874,7±4	3,95
<b>BL</b>	0,22±0,01	882,2±3	3,92
<b>BN</b>	0,12±0,02	882,0±1	4,24
<b>BAO100</b>	0,15±0,01	882,2±2	4,20
<b>BAO150</b>	0,17±0,02	882,4±4	4,06
<b>BAO200</b>	0,25±0,02	881,9±2	4,28
<b>ANP</b>	<b>0,50</b>	<b>850-900</b>	<b>3-6</b>

N=3.

A viscosidade cinemática e a massa específica são consideradas parâmetros fundamentais de um biodiesel, pois seus valores são diretamente proporcionais às taxas de conversão dos ésteres. A viscosidade de um biodiesel é comparativamente menor que o óleo ou gordura de origem, a Resolução n° 14/2014 da ANP limita a viscosidade cinemática do biodiesel de 3 a 6 mm<sup>2</sup>/s, pois esses valores comprovam a conversão dos triglicerídeos. Sendo assim, os resultados de viscosidade cinemática ( $\mu$ ) indicam que o biodiesel metílico produzido obteve valor igual a 3,95 mm<sup>2</sup>/s. As demais amostras permaneceram dentro dos limites da Resolução n° 14/2014 da ANP (3 a 6 mm<sup>2</sup>/s), apresentando maiores valores de viscosidade para as amostras BAO200 e BAO100 4,24 e 4,28 mm<sup>2</sup>/s, respectivamente.

O biodiesel purificado pela lavagem úmida (BL) apresentou valor de massa específica 882,2 Kg/m<sup>3</sup>, um valor equivalente ao encontrado para os biodieseis que passaram pela purificação a seco. Foi observado para ambos os processos um aumento da massa específica em comparação com BM, na lavagem úmida a presença de traços de água acaba justificando esse aumento, na utilização das argilas esse fator pode estar associado passagem da argila para o biodiesel durante o processo de filtração das amostras tratadas.

Na tabela 6 são encontrados os teores de sabão, teor de água, metanol e glicerol livre, no qual os percentuais de remoção dos contaminantes foram calculados de acordo com a equação 11:

$$R\% = \frac{(C_i - C_f) * 100}{C_i} \quad (11)$$

Onde:

R%= percentual de remoção;

C<sub>i</sub>=concentração inicial do contaminante;

C<sub>f</sub>=concentração final do contaminante.

**Tabela 6.** Avaliação do teor de sabão (TS), glicerol livre (GL), teor de água (U) de biodiesel metílico bruto (BM), lavado com água (BL) tratado com as argilas *in natura* (BAIN) e organofílicas AO100 (BAO100), AO150 (BAO150) e AO200 (BAO200).

Amostras	TS mg/Kg	GL %	U mg/kg	TM %
<b>BM</b>	7,46±0,4	0,19±0,04	617±2	0,46±0,01
<b>BL</b>	0,0	0,020±0,002	699±2	0,11±0,02
<b>BAIN</b>	0,35±0,01	0,031±0,01	99,9±3	0,21±0,04
<b>BAO100</b>	0,45±0,04	0,042±0,04	626±7	0,20±0,04
<b>BAO150</b>	0,70±0,02	0,014±0,001	208±8	0,13±0,01
<b>BAO200</b>	0,86±0,01	0,030±0,005	115±5	0,06±0,01
<b>ANP</b>	-	<b>0,02</b>	<b>200</b>	<b>0,2</b>

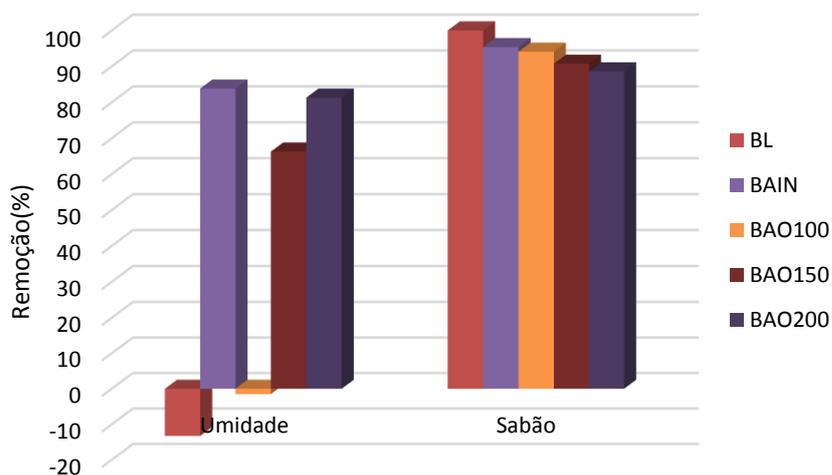
N=3.

#### 6.2.4 Teor de Sabão (TS) e água (U)

O uso de catalisador alcalino, que tem como inconveniente a possibilidade de reações de saponificação, que acabam formando sabões insolúveis, e mesmo não tendo seus valores estabelecidos em norma, a presença desses sabões podem aumentar a concentração de glicerol no biodiesel devido à formação de emulsões, gerando problemas no motor (DE PAULA et al., 2010). Na tabela 6, os resultados de BM para o teor de sabão foi 7,46 mg/Kg, que indicam um possível excesso do catalisador utilizado e a conseqüente formação do sabão. Nos testes de purificação, a lavagem úmida mostrou-se mais eficiente que a lavagem a seco, com percentuais de remoção apresentados na figura 17, equivalentes a 100%. Apesar desse resultado, observou-se que argilas se mostraram extremamente eficientes como adsorventes para o sabão presente no biodiesel, obtendo percentuais de remoção do contaminante de até 95%. Foi observado também uma mudança pouco significativa na adsorção das argilas organofílicas em comparação

com a *in natura*, demonstrando que há pouco ou nenhuma interferência do sal quaternário na adsorção desse contaminante.

**Figura 17.** Percentuais de remoção de água (umidade) e sabão.



Os teores de água (U) apresentados na tabela 6 mostram que praticamente todas as amostras de biodiesel encontram-se acima do limite estabelecido pela ANP (200 mg/Kg). A partir desses valores, obteve-se os percentuais de remoção de acordo com a equação 11, no qual observou-se que a purificação úmida aumentou o teor de água na amostra de biodiesel em torno de 13%, o processo de determinação desse parâmetro não envolveu a adição sulfato de sódio, um reagente comumente utilizado para remoção de umidade residual após a purificação via úmida (LOPES et al, 2007), como consequência desejou-se evitar quaisquer interferências nos resultados obtidos e demonstrar que o processo tradicional de lavagem dos ésteres necessita de uma segunda etapa de secagem, elevando assim o tempo de produção.

Entre todos os adsorventes utilizados, a argila *in natura* se mostrou superior à lavagem úmida, com percentuais de remoção de 84%, a afinidade natural das argilas por água pode confirmar um valor tão alto para remoção desse contaminante no biodiesel. A argila AO200 também obteve valor alto de remoção, entretanto de acordo com os resultados de caracterização do material, o sal quaternário pode ter sido absorvido externamente pela argila, não havendo necessariamente troca catiônica, demonstrando que o mecanismo de adsorção da AO200 assemelha-se ao da argila *in natura*, e independem da presença do sal quaternário.

#### 6.2.5 Teor de metanol e Glicerol livre

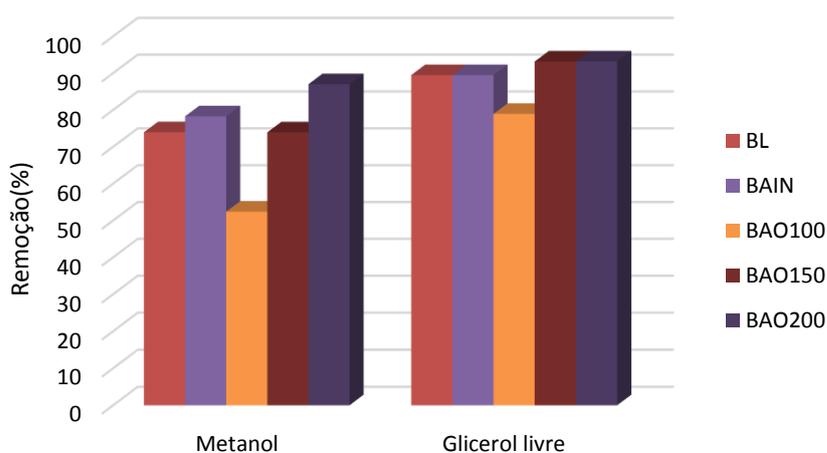
A tabela 6 apresenta os teores de metanol (TM), comparando-se o processo de purificação via úmida e a seco. O método para determinação desse parâmetro foi a de destilação,

que não é considerada oficial e pode conter alguns erros analíticos, como perda de matéria volátil na mesma temperatura usada para o metanol utilizado na obtenção do biodiesel. Entretanto, em trabalho realizado por Silva, D. (2014), os valores de TM mais altos mostraram-se coerentes com os resultados esperados e permitem a análise do teor de álcool por essa técnica.

A lavagem úmida se mostra efetiva na remoção dos contaminantes em consequência das sucessivas lavagens com água, e pode ser percebida pelos teores de metanol (TM) para a amostra BM e da amostra de biodiesel purificada com água (BL), 0,46 e 0,11% respectivamente, e confirmam a remoção de 74% desse contaminante. A amostra BAO200 mostrou um percentual de remoção de metanol em torno de 87%, valor superior às amostras BL e BAO150. Isto pode ser justificado pelo tamanho da molécula de metanol, que pode ser adsorvido mais facilmente nos sítios ativos das argilas apresentando taxa de adsorção maior.

A figura 18 apresenta os percentuais de remoção de glicerol livre, no qual é possível observar a eficiência de ambos os processos de purificação, com percentuais de remoção próximos entre a lavagem úmida e a seco utilizando as argilas *in natura*, AO100 e AO200. Entretanto a tabela 6 mostra que apenas o BL e BAO150 atingem o valor estipulado pela ANP de 0,02%. Esses resultados indicam uma variedade no tamanho dos poros dos adsorventes, que por consequência de diferença de uniformidade, podem alterar os resultados de adsorção. A presença do sal quaternário de amônio só se mostra um diferencial no adsorvente para as argilas AO150 e AO200, a primeira pela intercalação de CTAB e a segunda pela possível saturação do sal, que interferiram no percentual final de GL.

**Figura 18.** Percentuais de remoção metanol e glicerol livre.



## *Capítulo 6*

---

# *Conclusões*

---

## CONCLUSÕES

- A proposta de modificação da argila natural foi alcançada. A partir do DRX, verificou-se um aumento significativo no espaçamento basal para as argilas modificadas com concentração de sal de 100 e 150% CTC, em relação à *in natura*, o que evidencia que houve a intercalação do sal quaternário de amônio na estrutura interlamelar da argila.
- O aparecimento de bandas correspondente a CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>, provenientes do sal quaternário de amônio foram confirmadas pela técnica de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), bem como pela observação de maior perda de massa na região correspondente a compostos orgânicos através da análise termogravimétrica (TG), que serviram para confirmar a presença do surfactante CTAB e, portanto, a organofilização da argila em estudo.
- Os ensaios cinéticos mostraram a eficiência da argila AO150 como adsorvente para glicerol livre, e um melhor comportamento da argilóvena como adste quando comparada a argila *in natura*.
- A dosagem mostrou que as argilas obtiveram saturação de suas superfícies com 0,01 % de GL, utilizando 1 g de adsorvente, observando-se que mesmo com a adição de mais argila em contato com o biodiesel não há mais efetividade da adsorção para esse contaminante. Apenas a argila AO150 continuou o processo de adsorção com o aumento da massa.
- Para alguns parâmetros, a lavagem com água ainda é mais efetiva, como para a remoção de sabão formado na reação de transesterificação e que foi 100% retirado nas lavagens com água. Entretanto os valores para as lavagens a seco com as argilas *in natura* e modificadas obtiveram uma diminuição do teor de sabão em torno de 95%.
- Os valores encontrados para os índices de acidez, massa específica e viscosidade cinemática, ficaram dentro das normas estabelecidas pela ANP, para ambos os processos de purificação.
- As argilas *in natura* e modificadas mostraram-se eficientes para remoção de metanol e água, porém é necessária a análise desses parâmetros por metodologias oficiais.
- Por ser uma matriz multielementar os parâmetros de qualidade do biodiesel precisam ser monitorados simultaneamente.

# *Referências*

---

**REFERÊNCIAS**

ALMEIDA NETO, A. F. D. **Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas**. 2011. p.164.

Dissertação (Mestrado em engenharia de processos), UNICAMP, Campinas -SP, 2011.

ALPTEKIN, E.; CANAKCI, M.; SANLI, H. Biodiesel production from vegetable oil and waste animal fats in a pilot plant. **Waste Management**. v. 34, p. 2146-2154, 2014.

ALVES, M.; NASCIMENTO, S. M.; PEREIRA, I. G.; MARTINS, M. I.; CARDOSO, V. L.; REIS, M. Biodiesel purification using micro and ultrafiltration membranes. **Renewable Energy**. v. 58, p. 15-20, 2013.

American Society for Testing and Material. Standard ASTM .**ASTM-D-1298**. Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method.

American Society for Testing and Materials –ASTM .**ASTM-D-88**. Standard Test Method for Saybolt Viscosity.

American Society for Testing and Materials –ASTM. **ASTM -D6304**. Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration.

ANEEL-Agência Nacional de Energia Elétrica. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, 2007.

ANP, Agencia Nacional do Petroleo e Gás Natural e Biocombustiveis Resolução ANP n. 45, de 25.08.2014 - DOU 26.8.2014.

AOC - Association of Official Analytical Chemists **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society**, 17<sup>th</sup>ed. AOC: Arlington, 2000.

APROBIO, Associação dos Produtores de Biodiesel do Brasil. Disponível em: <[http://www.aprobio.com.br/noticia\\_new.aspx](http://www.aprobio.com.br/noticia_new.aspx)>. Acesso em 26 maio 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT-**MB326**. Método de Ensaio para a Determinação Viscosidade Saybolt de Produtos de Petróleo.

ATADASHI, I.; AROUA, M.; AZIZ, A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**. v. 36, p. 437-443, 2011.

ATADASHI, I.; AROUA, M.; AZIZ, A. Purification of crude biodiesel using dry washing and membrane technologies: A review. **Alexandria Engineering Journal**. v. 54, p. 1265–1272, 2015.

AYOOLA, A.A; ORESEGUN O. R; OLADIMEJI T. E & LAWAL S. Treatments of biodiesel washing water. **International Journal of Management**. v. 4, p.27-34. 2016.

- 
- BARBOSA, R. et al. Caracterizações de argilas bentoníticas e síntese de argilas organofílicas para uso em nanocompósitos poliméricos - Parte II. **Cerâmica**. v. 58, p. 495-499, 2012.
- BELTRÃO, N. E. M., OLIVEIRA M. I. P. Oleaginosas e seus óleos: Vantagens e Desvantagens para Produção de Biodiesel. **EMBRAPA**. Ed.1. p. 111, 2008.
- BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**. v. 144, p. 459-465, 2008.
- BHARATHIRAJA, B.; CHAKRAVARTHY, M.; RANJITH KUMAR, R.; YUVARAJ, D.; JAYAMUTHUNAGAI, J.; PRAVEENKUMAR, R.; PALANI, S. Biodiesel production using chemical and biological methods – A review of process, catalyst, acyl acceptor, source and process variables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 38, p. 368-382, 2014.
- BOTELHO, C. N. et al. Ativação química das argilas e zeólitas maranhenses para purificação do biodiesel. Congresso Brasileiro de Química. Natal-RN. 2014. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/13/5966-18488.html>. Acessado em 15/06/2016
- BRAGA, E. D. A S. **Caracterização das águas de lavagem provenientes da etapa de purificação da produção de biodiesel de óleo de tilápia**. (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal do Ceará. p. 129, 2012.
- CANÇADO, José Eduardo Delfini et al. Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica. **J. bras. Pneumol**. v. 32, p. 5- 11, 2006.
- CARVALHO L. M., et al. Síntese e caracterização de uma argila maranhense organofílica visando posterior aplicação na remoção de contaminantes em biodiesel. Congresso Brasileiro de Química. Natal-RN. 2014. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2014/trabalhos/13/5213-18499.html> .Acessado em 15/06/2016.
- CAVALCANTI, Jorge Vinícius Fernandes Lima et al. Preparação e utilização de uma argila esmectítica organofílica como adsorvente de fenol. **Quím. Nova**. v. 32, p. 2051-2057, 2009.
- Cc 17. 19 AOCS, Soap and Catalyst Measurement.
- CHRISTOPHER, L. P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V.P. Enzymatic biodiesel: challenges and opportunities. **Appl. Energy**. v. 119, p. 497–520, 2014.
- COELHO et al. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Quim. Nova**. v. 30, p.146-152, 2007.
- COSTA, J. M. D. **Desenvolvimento de nanoestruturas adsorvente de argilas para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos do tipo betx**, 2012. p. 94. Dissertação (Mestrado em Gestão em Tecnologia Industrial) - Faculdade de Tecnologia SENAI Cimatec, Salvador, 2012.
- DA SILVA, **Argilas modificadas para uso como catalisadores heterogêneos em reações de transesterificação: efeito da composição química das argilas**. Dissertação (Mestre) Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo. p.101, 2013.

- 
- DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 93, p. 135-224, 2001.
- DAUD, N. M.; ABDULLAH, S. R.S.; HASAN, H. A.; YAAKOB, Z. Production of biodiesel and its wastewater treatment technologies: A review. **Process Safety and Environmental Protection**. n. 0, p. 1-22, 2014.
- DE PAULA et al. Utilização de Argilas para Purificação de Biodiesel. **Quim. Nova**. v. 34, p. 91-95, 2011.
- DE QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; SILVA, J. S. A.; TEIXEIRA, L. S. G.; CURTIUS, A. J.; PEREIRA, P. A. P. Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade. **Revista Virtual de Química**. v. 3, p. 376-384. 2011.
- DÍAZ, F. R.V.; SANTOS, P. S. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Quím. Nova**. v. 24, p. 345-353, 2008.
- DOS SANTOS C. P. F; MELO, D. M. A.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica** v.48, p. 308. Out/Nov/dez. 2002.
- FACCINI, C. S. Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008. p. 78 .
- FADHIL, A. B.; DHEYAB, M. M; & ABDUL-QADER. Purification of biodiesel using activated carbons produced from spent tea waste. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**. v. 11, p.45-49.2012.
- FARRAH H.; PICKERING W. F pH effects in the adsorption of heavy metal ions by clay. **Chemical Geology**. v. 25, p. 317-326, 1979.
- FAYED; ATTEWELL P.B. A simplified, non-rigorous, tabular classification of clay minerals with some explanatory notes **International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts**. v. 2, p. 271-274, 1965.
- FIGUEREDO, G. P. **Propriedades físico-químicas de argilas e zeólitas do Estado do Maranhão**. 2010. p.143. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010.
- GERIS, Regina et al.. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. **Quím. Nova**. v. 30, p. 1369-1373, 2007.
- GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**. v. 86, p.1097-1107, 2005.
- GOMES, M. G.; SANTOS, D. Q. ; MORAIS, L. C de; PASQUINI, D. Purification of biodiesel by dry washing, employing starch and cellulose as natural adsorbents. **Fuel**. v. 155, p. 1-6, 2015.

- 
- HASS et al. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**. v. 97, p. 671–678, 2006.
- J & TICKEL, K. From the Fryer to the Fuel Tank. **Green Teach Publishing**. 2ed. p. 172. 1999.
- KNOTHE, G. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress in Energy and Combustion Science**. v. 36, p. 364-373, 2010.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J. Manual de biodiesel. São Paulo: Editora Blucher, 2006.
- LEÃO, R. R. D. C. C.; HAMACHER, S.; OLIVEIRA, F. Optimization of biodiesel supply chains based on small farmers: A case study in Brazil. **Bioresource Technology**. v. 102, p. 8958-8963, 2011.
- LEERUANG, U.; PENGPRECHA, S. Purification of Biodiesel by Adsorption with Activated Low Silica Bentonite, **International Conference on Chemical Processes and Environmental**. v. 15-16, p.170-173, 2012.
- LIMA, N. **Uso de argilas modificadas com sal quaternário de amônio para purificação de biodiesel**. (Mestrado em Química), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, p. 130, 2015.
- LIRA et al. Smectite Clay Modified with Quaternary Ammonium as Oil Remover. **J. Braz. Chem. Soc.** vol. 00, p.1-9, 2016.
- LIRA, JR., C. A. **Argila maranhense modificada com quaternário de amônio para remoção de petróleo em meio úmida**. (Mestrado em Química) Universidade Federal do Maranhão São Luis, p. 84. 2015.
- LIU G., MA J., LI X., QIN Q. Adsorption of bisphenol a from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. **Journal of Hazardous Materials**. v. 164, p. 1275 - 1280, 2009.
- LOBO, I.; FERREIRA, S.; DA CRUZ, R. Biodiesel: quality parameters and analytical methods. **Química Nova**. v. 32, p. 1596-1608, 2009.
- LOPES, C. W.; PENHA, F. G. Síntese e caracterização de argilas organofílicas contendo diferentes teores do surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio. **Química Nova**. v. 34, p. 1152-1156, 2011.
- LUTZ, A. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, p. 21-22 .3ed. São Paulo: IMESP. 1985.
- MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. v. 70, p. 1-15, 1999.
- MARTIN and OTHERS .Report of the clay minerals society nomenclature committee: revised classification of clay materials. **Clays and Clay Minerals**. v. 39, p. 333-335, 1991.

- 
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and sustainable energy reviews**. v.10, p. 248-268, 2006.
- MEHLICH, A. Determination of cation and anion exchange properties of soils. **Soil Sci**. v. 66, p.429-445, 1948.
- MENDES, A. P. do A.; COSTA, R. C. da. Mercado brasileiro de biodiesel e perspectivas futuras. **BNDES Setorial**. v.31, p. 253-280, 2010.
- MENESES, J.M. et al. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Quím. Nova**. v. 35, p. 235-240, 2012.
- MOTA, M. F. **Síntese de argilas organofílicas com diferentes sais orgânicos**. 2010. 78p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Campina Grande. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Paraíba, 2009.
- MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. **Applied Clay Science**. v. 17, p. 207-221, 2000.
- NEVES, T. D. A. Tratamento físico-químico dos efluentes líquidos da produção de biodiesel metílico em regime de funcionamento contínuo e batelada. (Mestrado em Engenharia de Edificações e Ambiental). Universidade Federal de Mato Grosso. p.103, 2011.
- ODOM, I. E. Smectite clay Minerals: Properties and Uses. **Philosophical Transactions da Royal Society, A**. v. 311, p. 391-409, 1984.
- OHYAMA, K.; ITO. T.; KANISAWA, M. The roles of diesel exhaust particle extracts and the promotive effects of NO<sub>2</sub> and/or SO<sub>2</sub> exposure on rat lung tumorigenesis. **Cancer Lett**. v. 139, p. 189-197, 1999.
- OLIVEIRA, M. F. D. de. **Estudo da modificação de bentonita para a remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2009. p. 126. Dissertação (Mestrado).
- ONU. Disponível em: [http://www.cliptvnews.com.br/mma/intranet/amplia.php?id\\_noticia=47002](http://www.cliptvnews.com.br/mma/intranet/amplia.php?id_noticia=47002). Acessado em 17 de maio de 2016.
- OYANEDEL-CRAVER, V. A.; SMITH J. A., Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites. **Journal of Hazardous Materials**. v. 137, p. 1102-1114, 2006.
- PAIVA, L. B.; MORALES A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**. v. 42, p. 8-24, 2008.
- PETERSON SOLUTIONS. Biodiesel – a (r) evolução nas mãos do brasil. Disponível em: [http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2015/08/Peterson-Solution\\_vers%C3%A3o-portugu%C3%AAs.pdf](http://aprobio.com.br/wp-content/uploads/2015/08/Peterson-Solution_vers%C3%A3o-portugu%C3%AAs.pdf). Acessado em 17 de maio de 2016.

## REFERÊNCIAS

---

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; de ANDRADE, J. B. Biodiesel: An Overview. J. **Braz. Chem. Soc.** v. 16, p. 1313-1330, 2005.

PLANALTO. Lei nº 13.263, de 23 de março de 2016. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 23 março. 2016. Disponível em 23 março. 2016: Acesso em: 22 maio 2016.

PREDOJEVIĆ, Z. J. The production of biodiesel from waste frying oils: A comparison of different purification steps. **Fuel.** v. 87, p. 3522-3528, 2008.

RA, Y., REITZ, R., MCFARLANE, J., and DAW, C., "Effects of Fuel Physical Properties on Diesel Engine Combustion using Diesel and Bio-diesel Fuels. **SAE Int. J. Fuels Lubr.** v. 1, p. 703-718. 2009.

RAUSSELL-COLOM, J. A.; SERRATOSA, J. M. Reaction of clays with organic substances. In: **Chemistry of Clays and Clay Minerals.** London: Longmans, p. 371-422, 1987.

RIBEIRO, M.S. **Desenvolvimento de procedimento analítico para a determinação em situ de glicerol em biodiesel.** 2011. p.76. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SABUDAK, T.; YILDIZ, M. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. **Waste Management.** v. 30, p. 799-803, 2010.

Saengprachum.N, Poothongkam.J, Pengprecha.S Glycerin Removal in Biodiesel Purification Process by Adsorbent from Rice Husk. **International Journal of Scientific Engineering and Technology.** v. 2, p. 474-478, 2013.

SANTOS, P. de S. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** São Paulo. 2ed. revisada e ampliada, Editora Edgard Blücher, 1989.

SANTOS, S. F. F. **Otimização do processo de purificação de biodiesel por lavagem a seco "dry washing".** p. 82 . Dissertação (obtenção do título de mestre). Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão, 2010.

SHAY, E. G. Diesel fuel from vegetable oils: status, opportunities. **Biomms and Bioenergy.** v. 4, p. 227-242, 1993.

SILVA, A. A. **Estudo de argilas organofílicas destinadas à separação óleo/água.** 2005. p. 116. Dissertação (Mestrado Química). Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2005.

SILVA, A. A.; F.R. VALENZUELA-DIAZ, G. S. V. M., M. G. F. RODRIGUES. Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio. **Cerâmica.** v. 53, p. 417-422, 2007.

SILVA, D. S. A. **Purificação de biodiesel por argilas maranhenses.** p. 55. Monografia (Engenharia química). Universidade federal do Maranhão, São Luís, 2014.

## REFERÊNCIAS

- 
- SILVERSTEIN, R. M. et al., **identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. Chemical modification of clays: scientific and technological challenges for obtaining new value-added products. **Química Nova**. v. 32, p. 809-817, 2009.
- THENG B. K. G. clay-polymer interactions: summary and perspectives. **Clays and Clay Minerals**. v. 30, p.1-10, 1982.
- TSUKUE, N.; OKUMURA, H.; ITO. T.; SUGIYAMA, G.; NAKAJIMA, T. Toxicological evaluation of diesel emissions on A549 cells. **Toxicol In Vitro**. v. 2, p. 363-369, 2010.
- VASQUES, E. D. C. **Adsorção de glicerol, mono-e diglicerídeos presentes no Biodiesel produzido a partir do óleo de soja**. (Mestrado em Química) Universidade Federal do Paraná Curitiba. p. 84, 2010.
- VOGEL, A. I.; Química Orgânica – Análise Orgânica Qualitativa, 3ª ed., Ao Livro Técnico: Rio de Janeiro, 2006.
- WANG, R. et al. Dispersion-Relation Fluorescence Spectroscopy. **Phys. Rev Lett**. 2012.
- YORI, J. O. Biodiesel purification in one single stage using silica as adsorbent. **Chemical Engineering Journal**. v. 256, p. 372-379, 2014.
- YU, W. H. et al. Clean production of CTAB-montmorillonite: formation mechanism an swelling behavior in xylene. **Applied Clay Science**. v. 97 – 98, p. 222 – 234, 2014.