



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO- UFMA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA- CCET
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

CHIRLENE NASCIMENTO BOTELHO

**PURIFICAÇÃO A SECO DO BIODIESEL UTILIZANDO ARGILAS E
ZEÓLITAS NATURAIS**

São Luís- Ma
2016

CHIRLENE NASCIMENTO BOTELHO

**PURIFICAÇÃO A SECO DO BIODIESEL UTILIZANDO ARGILAS E
ZEÓLITAS NATURAIS**

Monografia apresentada ao Curso de
Química da Universidade Federal do
Maranhão, para obtenção parcial do grau de
Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cícero W. Brito
Bezerra

São Luís - MA

2016

CHIRLENE NASCIMENTO BOTELHO

**PURIFICAÇÃO A SECO DO BIODIESEL UTILIZANDO ARGILAS E
ZEÓLITAS NATURAIS**

Aprovada em: 29/08/2016

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

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Cícero W. Brito Bezerra (Orientador)

Departamento de Química- UFMA



Prof.ª Dr.ª Sirlane Aparecida A. Santana

Departamento de Química - UFMA



Prof.ª Dr.ª Cristina Alves Lacerda

Departamento de Química - UFMA

Nascimento Botelho, Chirlene.

Purificação a Seco do Biodiesel Utilizando Argilas e Zeólitas Naturais / Chirlene Nascimento Botelho. - 2016. 64 f.

Orientador(a): Cicero Wellington Brito Bezerra.
Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, UFMA, 2016.

1. Adsorção. 2. Biodiesel. 3. Purificação. I. Wellington Brito Bezerra, Cicero. II. Título.

Em especial...

Aos meus pais (Raimundo Célio e Maria de Nazaré), que me conduziram a um caminho correto e acreditaram nos meus objetivos e sonhos.

A vocês dedico essa conquista com todo o meu amor, respeito e admiração.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu maravilhoso Deus, por sempre se mostrar presente em minha vida, me guiando sempre em todos os momentos.

Aos meus pais (Raimundo Celio Leal Botelho e Maria de Nazaré dos Santos Nascimento) e ao meu irmão (Charles Nascimento Botelho), pelos cuidados, carinho e apoio, torcendo sempre para que eu chegasse nessa etapa da minha vida.

Ao meu Namorado, Elilson Santos, obrigada pelo companheirismo, amor, carinho, apoio, dedicação, por sua amizade e pelos momentos de conversa, foram de grande importância para mim.

Ao professor Cícero Wellington Brito Bezerra, por ter me ensinado os primeiros passos da minha iniciação científica, pela sua orientação, esclarecimento de muitas dúvidas e sua amizade.

A todos os professores do curso de Química, que foram tão importantes na minha vida acadêmica.

Ao Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica e Analítica (LPQIA) – (LIM), em especial aos professores Hildo Antônio dos Santos Silva e Sirlane Aparecida Abreu Santana pelo suporte e atenção.

À Liane Miranda, obrigada pela sua amizade, pelo incentivo e por ser uma grande amiga.

Agradeço pelo carinho e companheirismo dos meus amigos Lucy Rose, Marta França, Rosiane Penha, Carla Albuquerque, Luziane Maia, Suringo Falcão e Eliana Costa.

A minha família, aos amigos de minha vida, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O método usual de purificação do biodiesel é a lavagem com água. Entretanto, esse método além de gerar uma grande quantidade de efluente, permite a formação de emulsões estáveis que comprometem o bom desempenho deste combustível e podem trazer complicações para a mecânica do motor. Uma das soluções mais viáveis é o tratamento a seco do biodiesel, no qual se empregam adsorventes com fortes afinidades pelos contaminantes presentes no biodiesel. O presente trabalho teve por objetivo investigar a potencialidade de argila (AN) e zeólita (ZN) naturais neste processo de purificação a seco do biodiesel. Foram coletadas amostras de aluminossilicatos nos municípios de Governador Edson Lobão e em Codó. Os materiais passaram primeiramente por um processo de limpeza, onde foram retirados seixos e restos de materiais orgânicos (palhas, folhas e raízes). Em seguida, as amostras foram lavadas, secas, maceradas e tamisadas na faixa granulométrica de 75 - 25 μm . Estudou-se também o efeito de um pré-tratamento ácido na eficiência destes materiais. As amostras tratadas (AT, ZT) foram submetidas a condições de refluxo, por 6h e a 90 °C, na proporção 1g do adsorvente para 10 mL de H_2SO_4 3,0 mol L^{-1} . Todas as amostras foram caracterizadas por FTIR (infravermelho), difração de raios X e fluorescência de raios X. Os resultados obtidos indicam que a argila, ao contrário da zeólita, não teve alteração em sua estrutura com a ativação. O biodiesel foi obtido por reação de transesterificação do óleo de soja com metanol, na presença de KOH. Para efeito de comparação, o biodiesel produzido foi submetido a lavagem com água e purificação com os adsorventes naturais e ativados. A lavagem a seco foi realizada em batelada, variando-se o tempo de contato e a dosagem dos materiais. Amostras do biodiesel bruto e purificado foram caracterizadas em termos de Teor de Álcool, Índice de Acidez, Teor de Sabão, Teor de Ester, Umidade, Viscosidade Cinemática e Densidade. Os ensaios cinéticos mostraram que os adsorventes atingiram o equilíbrio após 40 min em relação ao índice de acidez e quantidade adsorvida de sabão. O biodiesel tratado com a argila e zeólita ativadas apresentou índice de acidez superior aos demais, mas dentro das especificações da ANP. O biodiesel tratado com a ZT apresentou resultados promissores, com os parâmetros dentro das normas da ANP.

Palavras Chaves: Biodiesel. Adsorção. Purificação.

ABSTRACT

The usual method for the biodiesel purification is the washing with water. However, this method in addition to generate a large amount of effluent, allows the formation of stable emulsions that compromise the performance of this fuel and may cause complications in the motor mechanics. One of the viable solutions is the dry washing biodiesel treatment, in which adsorbents are used with strong affinities for contaminants present in the biodiesel. This study aimed to investigate the potential of clay (AN) and zeolite (ZN) natural in this biodiesel purification process. The aluminosilicates samples were collected from the Governador Edson Lobão and Codó cities. The materials firstly passed through a cleaning process where screens were removed and organic material residues (straw, leaves and roots). Then, samples were washed, dried, grinded and sieved in the granulometric range 75-25 μm . It is also studied the effect of pretreatment acid in the efficiency of these materials. The treated samples (AT, ZT) were submitted to reflux conditions for 6h and at 90°C, at the ratio of 1g adsorbent to 10 mL of H_2SO_4 3.0 mol L^{-1} . All samples were characterized by FTIR (infrared), X-ray diffraction and X-ray fluorescence. The obtained results indicate that the argil, unlike zeolites, had no change in its structure with activation. The biodiesel was obtained by transesterification reaction of soy oil with methanol in the presence of KOH. For comparison effect, the biodiesel produced was submitted to water washing and purification of natural and activated adsorbents. The dry cleaning was performed in batch, varying the contact time and the dosage of materials. Samples of crude and purified biodiesel were characterized in terms of alcohol content, acidity index, soap content, ester content, humidity, kinematic viscosity and density. The kinetic experiments showed that the adsorbents have reached the equilibrium after forty minutes in relation to the acid value and amount adsorbed soap. The treated biodiesel with clay and activated zeolite showed higher acid value than others, but inside the ANP specifications, yet. The treated biodiesel with ZT showed promising results, with the parameters within the ANP specifications.

Keywords: Biodiesel. Adsorption. Purification.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

μ	Viscosidade cinemática
A	Volume, em mililitros, de solução alcoólica de KOH
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AN	Argila Natural
AT	Argila Ativada
B	Volume de KOH gasto na Titulação do branco
C	Caulinita
<i>d</i>	Densidade conhecida da água
D	Densidade
Eb	Estilbita Cálcica
E	Esmectita
<i>f</i>	Fator de Correção
I	Potencial de acidez do adsorvente
IA	Índice de Acidez
IA _f	Índice de acidez após o processo de purificação do biodiesel
IA _i	Índice de acidez antes do processo de purificação do biodiesel
LM	Limite Máximo
M	Concentração da solução alcoólica de KOH
Ma	Massa da água
Pa	Massa do picnômetro com água
Pv	Massa do picnômetro vazio
Q	Quartzo
TA	Teor de Álcool
TE	Teor de Ésteres
TS	Teor de Sabão
TS _f	Teor de sabão após o processo de purificação do biodiesel
TS _i	Teor de sabão antes do processo de purificação do biodiesel
U	Umidade
V _a	Volume de solução de HCl
V _b	Volume de HCl gasto na titulação do branco
V _r	Volume real do picnômetro
W	Massa da amostra em gramas
ZN	Zeólita Natural
ZT	Zeólita Ativada

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	15
Figura 2: Representação de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b).....	23
Figura 3 -Fluxograma do procedimento realizado:.....	30
Figura 4: Biodiesel Metílico em processo de decantação	33
Figura 5: Produção do Biodiesel (Reação de Transesterificação).....	33
Figura 6: Difractogramas de Raios- X das Argilas e Zeólitas naturais e ativadas.	39
Figura 7: Espectros de infravermelho das Argilas e Zeólitas ativadas e naturais. Pastilha de KBr.	42
Figura 8: Espectros de infravermelho das Argilas e Zeólitas ativadas e naturais, após do processo de Purificação do Biodiesel.....	44
Figura 9: Espectros de infravermelho das amostras de óleo de Soja, Biodiesel Bruto e Lavado.....	45
Figura 10: Cinética de adsorção de sabão do biodiesel metílico pelas argilas AN e AT.	47
Figura 11: Cinética de adsorção de sabão do biodiesel metílico pelas zeólitas ZN e ZT	47
Figura 12 :Cinética de purificação de biodiesel em relação ao índice de acidez para as argilas AN e AT.....	49
Figura 13: Cinética de purificação de biodiesel em relação ao índice de acidez para as argilas ZN e ZT.....	49
Figura 14: Dosagem do adsorvente em relação à quantidade adsorvida de sabão pelas argilas AN e AT, a 27°C.....	51
Figura 15: Dosagem do adsorvente em relação à quantidade adsorvida de sabão pelas zeólitas ZN e ZT, a 27°C.....	51
Figura 16: Percentual de remoção de sabão das argilas AN e AT após o processo de purificação.....	53
Figura 17: Percentual de remoção de sabão das zeólitas ZN e ZT após o processo de purificação.....	53
Figura 18: Dosagem do adsorvente no potencial de acidez das argilas AN e AT.....	54
Figura 19: Dosagem do adsorvente no potencial de acidez das Zeólitas ZN e ZT.	55

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Localização das amostras e coordenadas geográficas dos sólidos em estudo.	28
Tabela 2: Composição mineralógica das argilas e zeólitas no seu estado natural e ativado com ácido (P= Presente; V= Vestígio).	40
Tabela 3: Composição química (em peso %) das amostras de argilas e zeólitas naturais e ativadas com H ₂ SO ₄ (Ácido Sulfúrico).....	41
Tabela 4: Características físicas e químicas do óleo de soja e biodiesel metílico	46
Tabela 5: Teor de sabão após o processo de purificação (ppm).....	52
Tabela 6: Parâmetros da qualidade do biodiesel metílico purificados com adsorventes naturais e ativados e pelo método convencional.....	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Geral	18
2.2. Específicos	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Biodiesel.....	20
3.2 Aspectos Ambientais, social e econômico.	20
3.3 Contaminantes	21
3.4 Purificação.....	22
3.5 Aluminossilicatos	22
3.6 Ativação Ácida	24
3.7 Aplicação.....	25
4. PARTE EXPERIMENTAL	28
4.1 Localizações das amostras de Argilas e Zeólitas	28
4.2. Preparo dos Adsorventes.....	28
4.3 Ativação química dos Adsorventes	29
4.4. Caracterizações dos Adsorventes	31
4.4.1. <i>Análises de difração de raios-X (DRX)</i>	31
4.4.2. <i>Fluorescência de raios-X</i>	31
4.4.3. <i>Espectroscopia na região do infravermelho</i>	32
4.5. Obtenção de biodiesel de Soja.....	32
4.5.2 <i>Lavagem a seco</i>	34
4.6 Caracterizações do biodiesel	35
4.6.1 <i>Índice de acidez</i>	35
4.6.2 <i>Teor de Sabão</i>	35
4.6.3 <i>Teor de Ésteres</i>	36
4.6.4 <i>Umidade e Álcool</i>	36
4.6.5 <i>Viscosidade Cinemática</i>	37
4.6.6 <i>Densidade por picnometria</i>	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 Caracterização	39

5.1.1 Análises da identificação mineralógica dos adsorventes (Difração de raios-X).....	39
5.1.2 Composição química dos adsorventes (Fluorescência de raios-X).....	40
5.1.3 Espectro de Infravermelho das Argilas e Zeólitas Antes e Após o Processo de Purificação.	42
5.1.4 Espectro de infravermelho das amostras de Óleo de Soja, Biodiesel Bruto e Lavado.....	44
5.2 Características físicas e químicas do óleo de soja e do Biodiesel metílico antes do processo de purificação.....	45
5.2.1 Ensaios Cinéticos.....	46
5.2.2 Efeito da Dosagem do adsorvente	49
5.3 Parâmetros de qualidade do biodiesel metílico purificados com argilas e zeólitas.	55
6. CONCLUSÃO	59
REFERÊNCIAS	61

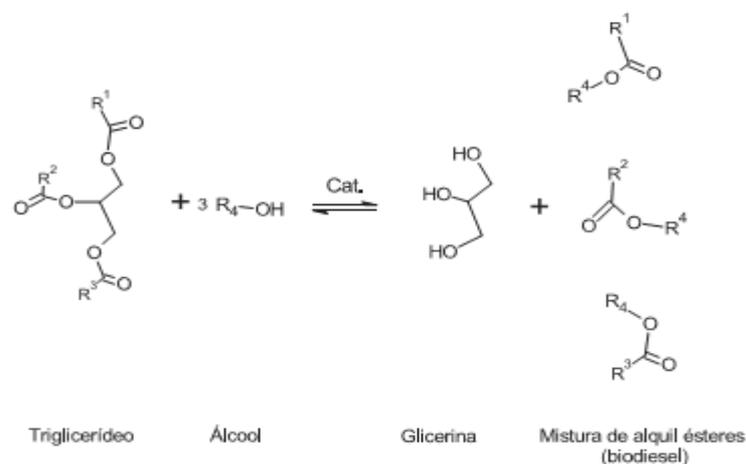
Introdução

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são considerados uma das principais fontes de energia. São produtos de origem não renováveis e conhecidos agentes poluidores do ambiente durante sua produção, manuseio, transporte e queima. Devido a esses fatores, os biocombustíveis vêm gerando grande interesse no mundo, principalmente os produzidos a partir dos óleos vegetais, o biodiesel.

O biodiesel é definido como um combustível composto por alquil-ésteres de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais. O biodiesel pode ser obtido por diferentes processos tais como a hidrólise e esterificação ou pela transesterificação de triacilglicerídeos. A transesterificação é o processo mais utilizado e consiste na reação entre óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de um catalisador alcalino ou ácido. (FACCINI *et al.*, 2011.)

Figura 1: Reação de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: (LÔBO *et al.*, 2009)

No processo final de produção do biodiesel há uma fase rica em glicerol, separada por decantação de uma outra fase rica em ésteres metílicos (FACCINI *et al.*, 2011.).

Para retirar os contaminantes presentes no biodiesel (excesso de álcool, sais de ácidos graxos, pequenas quantidades do catalisador, glicerina livre e de mono, di, triglicerídeos), o biodiesel bruto precisa passar por um processo de purificação para assim atender as especificações regulamentadas pela ANP, através da Resolução nº 7/2008.

O processo de purificação do biodiesel baseia-se no método de lavagem com água na qual provoca corrosão do sistema ou aumento da atividade microbiana e devido sua toxicidade não pode ser descartada diretamente no ambiente. Como o catalisador usado é uma base (KOH, NaOH), ocorre geralmente a formação de sabões durante a purificação, havendo a necessidade de neutralização com soluções ácidas. Além disso, é requerido um grande número de lavagens para sua correção, ocasionando a hidrólise dos ésteres e reduzindo o rendimento do produto final. Dessa forma devido à grande quantidade de efluentes produzidos nesse processo, novas metodologias de purificação têm sido propostas, dentre as quais se destaca a lavagem a seco, na qual se utilizam adsorventes com fortes afinidades pelos contaminantes presentes no biodiesel. (FACCINI *et al.*, 2011).

Nesse trabalho, pretende-se desenvolver um processo de purificação de biodiesel, empregando argilas e zeólitas dos municípios do Maranhão, Codó e Governador Edson Lobão respectivamente.

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Geral

Verificar a eficiência de aluminossilicatos naturais (argila e zeólita) no processo de purificação a seco do biodiesel bruto, comparado com o procedimento tradicional (lavagem úmida).

2.2. Específicos

- ❖ Preparar e caracterizar (índice de acidez, teor de álcool, teor de sabão, umidade, viscosidade cinemática e densidade) o biodiesel bruto a partir da transesterificação metílica do óleo de soja;
- ❖ Caracterizar amostras de aluminossilicatos naturais (argila e zeólita) e ativadas com ácido, pelas técnicas de difração de raios X, fluorescência de raios X e espectroscopia na região do infravermelho;
- ❖ Empregar as amostras de argilas e zeólitas, *in natura* e ativadas, como adsorventes para a purificação a seco do diesel bruto;
- ❖ Estabelecer condições operacionais para o processo (tempo de contato e dosagem);
- ❖ Comparar a qualidade do biodiesel tratado a seco, com o purificado com a lavagem tradicional, em termos de: índice de acidez, teor de álcool, teor de sabão, umidade, viscosidade cinemática e densidade.

Revisão Bibliográfica

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Biodiesel

O biodiesel, definido pela ANP é um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme o regulamento para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil (TAPANES *et al.*, 2013).

Dentre as principais vantagens do biodiesel, podem ser mencionadas de acordo com (TAPANES, 2013):

- ✓ Consumo equivalente ao Diesel; (Dispensa qualquer tipo de conversão do motor);
- ✓ 1000 vezes menos emissões de óxidos de enxofre;
- ✓ 50% menos emissões de CO e particulados (fumaça negra);
- ✓ 78% menos emissões de gases de efeito estufa;
- ✓ Maior lubricidade, aumenta a vida útil do motor;
- ✓ Índice de cetano (qualidade da queima: 25 a 50 % maior);
- ✓ Mais biodegradável do que o açúcar;
- ✓ Menos venenoso do que o sal de cozinha. (Carbono Não-Fóssil: 80% menos poluente);
- ✓ Combustível Renovável;

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem (LOBO, 2009).

3.2 Aspectos Ambientais, social e econômico.

Reduzir a poluição ambiental é hoje um objetivo mundial e o uso de combustíveis de origem fóssil tem sido apontado como o principal responsável por feitos nocivos na atmosfera, em especial o efeito estufa. A combustão de cada litro de biodiesel libera de 1,1 a 1,2 vezes a quantidade de CO₂ liberada na atmosfera por um

litro de diesel convencional. No entanto, diferentemente do combustível fóssil, o CO₂ liberado na queima do biodiesel é reciclado por absorção durante o crescimento das oleaginosas. Dessa forma, a produção do biodiesel está inserida em um processo cíclico que auxilia na minimização do efeito estufa, pois há certo equilíbrio entre a massa de carbono fixada e aquela liberada ou dispersa na atmosfera. (FACCINI, 2008).

Os benefícios que o biodiesel oferece são muitos e estão relacionados em aspectos políticos, econômicos, agrícola, ambiental, técnico, saúde, e segurança. Os ésteres de óleos vegetais são muito mais biodegradáveis (> 95%) do que os óleos minerais (25-40%) e, conseqüentemente, poluem menos do que o diesel convencional, que é um importante contribuinte para as emissões de gases do efeito estufa. Adequação do biodiesel como combustível é determinada pela sua qualidade de ignição (número de cetano), calor de combustão, ponto de fluidez, ponto nuvem e viscosidade cinemática (KNOTHE *et al.*, 2006).

3.3 Contaminantes

Após a reação de transesterificação, na etapa da decantação, teoricamente a glicerina arrasta consigo a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol. Porém, os produtos da reação encontram-se contaminados com subprodutos desta reação. Esses compostos podem ser os triacilgliceróis que não reagiram, metanol, catalisador, mono e diacilgliceróis, sabão, glicerina e água (FACCINI, 2008).

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formadas durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquil éster derivado do ácido ricinoléico proveniente da mamona. Contaminantes procedentes da matéria prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel (LÔBO, 2009).

Contaminantes como cálcio (Ca) e magnésio (Mg), também podem ser oriundos da matéria prima ou da água de lavagem, na etapa de purificação. Fósforo (P) e enxofre (S) podem estar presentes, pois são extraídos, juntamente com os óleos vegetais, na forma de fosfolipídeos e glucosinatos (DE QUADROS *et al.*, 2011).

A contaminação com sódio e potássio é originada pela utilização de catalisadores no processo de produção do biodiesel na forma de hidróxidos de potássio ou sódio, porém ambos na forma de íons causam a formação de sabões insolúveis que geram depósitos no motor e, além disso, catalisam reações de polimerização (PAULA *et al.*, 2011; ARANSIOLA *et al.*, 2014).

3.4 Purificação

O processo de produção de biodiesel deve reduzir ao máximo a presença de contaminações no produto, como glicerina livre e/ou ligada, sabões ou água. Portanto, é necessário o emprego de etapas eficientes de limpeza do produto final para garantir a remoção total destes contaminantes, já que um alto padrão de qualidade é exigido pelos órgãos reguladores (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP) para o seu uso no setor automotivo (FACCINI,2008).

A purificação do biodiesel empregando-se a lavagem com água apresenta muitas desvantagens, entretanto é o método mais utilizado pelas indústrias, devido à carência de alternativas viáveis (PAULA *et al.*, 2011).

A purificação por via úmida pode ser realizada com água quente ou fria, pura ou com adição de ácidos. Após a lavagem, é necessário remover a umidade do biodiesel. As principais desvantagens é o aumento no tempo de produção e o grande volume de efluentes gerados, já que é necessário o uso de muita água nesse processo. Para o método tradicional de lavagem, se gasta em média 3 litros de água para cada litro de biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2011).

Dessa forma, devido à grande quantidade de efluentes produzidos nesse processo, novas metodologias de purificação têm sido propostas, dentre as quais se destaca a lavagem a seco, na qual se utilizam adsorventes (aluminossilicatos) com fortes afinidades pelos contaminantes presentes no biodiesel (FACCINI *et al.*,2011). Esta alternativa gera menos efluentes, havendo a possibilidades de reutilização de materiais

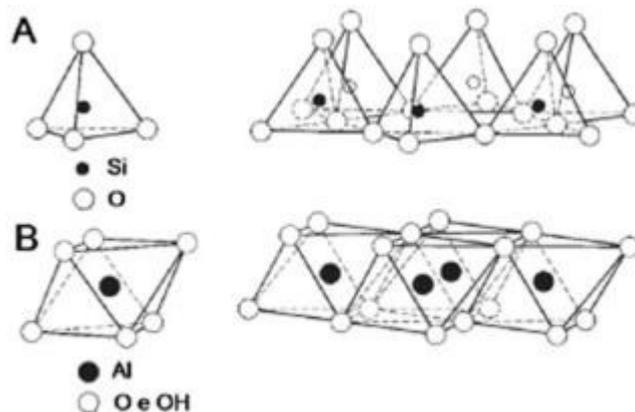
3.5 Aluminossilicatos

As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas bidimensionais empilhadas, como um baralho de cartas. As lamelas têm pouco menos que 1 nm de espessura e poucas centenas de nanômetros de diâmetro médio. Cada lamela é formada pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, com

estrutura octaédrica ou tetraédrica. Os diferentes grupos de argilas são definidos de acordo com a maneira com que as folhas tetraédricas e octaédricas se arranjam. (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

As folhas tetraédricas são formadas por de Si-O com cantos compartilhados, cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando na fórmula estrutural de $(Si_2O_5)_n$. O mesmo acontece com as folhas octaédricas compostas por cátions Al^{3+} ligados a ânions O^{2-} e OH^- , resultando em uma fórmula efetiva de $AlO(OH)_2$, como pode ser observado na Fig. 2. (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009)

Figura 2: Representação de uma folha tetraédrica (a) e de uma folha octaédrica (b).



Fonte: (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009)

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina que na maioria das vezes, quando em contato com água adquire certa plasticidade. Quimicamente, são constituídas essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais (COELHO e SANTOS, 2007). Por definição as argilas são aluminossilicatos constituídos por um conjunto de partículas cristalinas, extremamente pequenas, denominadas argilominerais.

De acordo com as caracterizações realizadas a argila utilizada neste trabalho é constituída pelo argilomineral caulinita, na qual é formada a partir do empilhamento regular de camadas difórmicas 1:1 (distância interplanar basal igual a 7\AA) as quais consistem de uma folha tetraédrica de silicatos e outra octaédrica de hidróxido de alumínio, ligadas entre si por oxigênio comum. A fórmula estrutural deste argilomineral

é $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ a qual tem composição química teórica de 46,54% de SiO_2 , 39,50% de Al_2O_3 e 13,96% de H_2O (FIGUEREDO,2010; ARAÚJO *et al.*,2006).

As Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais e alcalinos terrosos principalmente (sódio, potássio, magnésio e cálcio) estruturados em redes cristalinas tridimensionais.

Para as Zeólitas segundo a definição clássica, o termo abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio (LUNA, 2001).

De acordo com Luna 2001 as Zeólitas possuem grandes características como:

- (i) Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- (ii) Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas e propriedades de troca iônica.
- (iii) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- (iv) Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- (v) Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma de reagente, de produto e de estado de transição.

A alta área superficial desses materiais e suas propriedades de troca iônica permitem que sua rede cristalina seja usada para gerar centros básicos ativos na estrutura zeolítica (troca iônica com sais de metais alcalinos, etc.) ou como suporte para espécies básicas (hidróxidos, cátions ou óxidos básicos, etc.) (GHESTI, 2012).

3.6 Ativação Ácida

A ativação ácida dos aluminossilicatos tem por finalidade aumentar as propriedades adsorptivas e catalíticas das argilas. Estudos comprovam que a capacidade de adsorção pode ser melhorada quando a argila passa por tratamento ácido (DÍAZ, 2001); (STEUDEL *et al.*, 2009).

As propriedades estruturais dos aluminossilicatos naturais podem ser modificadas pelo método de ativação ácida, produzindo materiais com áreas superficiais maiores, maior acidez e porosidade, além de boa estabilidade térmica. Tais tratamentos causam a troca iônica dos cátions interlamelares (Na^+ ou Ca^{2+}) por H^+ e fazem com que cátions das lamelas cristalinas, como Al^{3+} das folhas octaédricas, sejam retirados das suas posições na estrutura cristalina, deixando os grupos tetraédricos SiO_4 intactos. Esse processo geralmente aumenta a área superficial de argilas brutas em até cinco vezes, e também a sua acidez, junto com a eliminação de muitas impurezas minerais e a dissolução parcial das lamelas cristalinas (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009).

Figueredo (2010) realizou o tratamento ácido de argilas e zeólitas com finalidade de remover impurezas do material e aumentar seus sítios ativos melhorando o caráter adsorvente, de acordo com seus resultados observou que a ativação química provocou o aumento das áreas específicas das argilas, na qual aumentou cerca 366 % com relação à sua área inicial e o tratamento ácido para as zeólita provocaram modificações na sua estrutura cristalina.

3.7 Aplicação

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a Antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos e, mais recentemente, em diversas aplicações tecnológicas, como adsorção em processos de clareamento na indústria têxtil e de alimentos, recuperação de óleos isolantes e automotivos, remoção de fenol e de corantes em efluentes. São também utilizadas na remediação de solos, impermeabilização de aterros sanitários, ajustamento das propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, além de carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos, fármacos e como suportes para catalisadores. As argilas bentoníticas quando ativadas são amplamente utilizadas no refino de óleos minerais, vegetais e animais (PAULA *et al.*, 2011).

A purificação Tradicional do biodiesel é um processo que, além do significativo custo operacional, expõe os ésteres a temperaturas elevadas, que favorecem as reações de termoxidação e a decomposição se torna inerente, mesmo a vácuo.

Uma alternativa para amenizar esses problemas é realizar a purificação por adsorção (lavagem a seco), onde há eliminação dos custos referentes à secagem do biodiesel e ao tratamento de efluentes gerados.

Paula, (2011) avaliou a eficiência da purificação de biodiesel metílico de óleo de soja, utilizando as técnicas de lavagem e adsorção em bauxita, bentonita e atapulgita e comparou os métodos de purificação tradicional e utilizando adsorventes, na qual observou que a purificação a seco é uma alternativa viável para biodiesel, considerando os aspectos econômico e ambiental, tendo em vista o baixo custo das argilas brasileiras, por exemplo, a bentonita custa em torno de 150 dólares a tonelada e, ainda, apresenta a possibilidade de reutilização no processo após reativação.

Parte Experimental

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Localizações das amostras de Argilas e Zeólitas

Na Tab. 1 estão as localizações dos pontos de coleta das amostras de Argila e da Zeólita. Estes materiais encontram-se devidamente armazenados e rotulados em nosso laboratório (LIM - LPQIA). Entretanto, antes de empregados, foram lavados, macerados e peneirados, conforme descrito a seguir. Buscando otimizar o processo de purificação, frações destas amostras *in natura* foram ativadas com ácido sulfúrico e também empregadas como adsorventes no processo de purificação a seco do biodiesel.

Tabela 1: Localização das amostras e coordenadas geográficas dos sólidos em estudo.

<i>Amostras</i>	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>	<i>Município</i>
<i>AN</i>	<i>040 32'05</i>	<i>440 01' 45"</i>	<i>Codó</i>
<i>ZN</i>	<i>050 50'40"</i>	<i>470 12' 24"</i>	<i>Gov. Edson Lobão</i>

AN: Argila Natural; ZN: Zeólita Natural.

Fonte: Próprio Autor.

4.2. Preparo dos Adsorventes

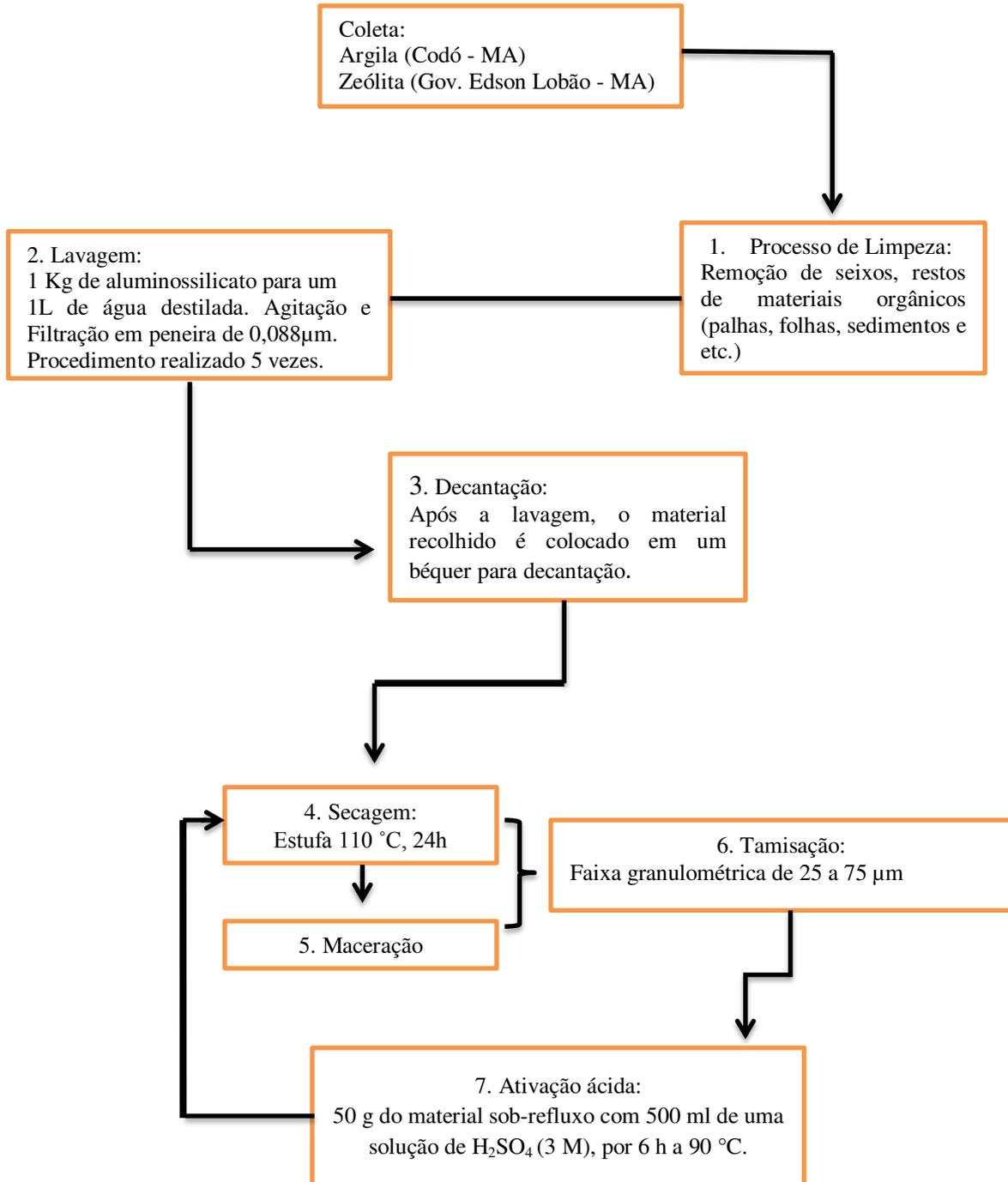
O material passou primeiramente por um processo de limpeza, em que foram retirados seixos e restos de matéria orgânica. Em seguida, as amostras foram submetidas a um procedimento de lavagem utilizando uma relação de 1 kg de argilomineral para um litro de água destilada. Em detalhe: uma massa de cada aluminossilicato foi colocada em agitação com água e, após um tempo de contato e agitação, escoada em uma peneira de 0,088 μm (micrometros) com um recipiente de coleta. Este procedimento foi realizado por 5 vezes, diminuindo a quantidade de água em cada lavagem. O material recolhido, após decantação, foi seco em estufa a 110 $^{\circ}\text{C}$, por 24 h. Posteriormente e após maceração, as amostras foram peneiradas na faixa granulométrica de 75 a 25 μm .

4.3 Ativação química dos Adsorventes

Após os procedimentos de lavagem, maceração e tamisação, frações dos dois aluminossilicatos foram ativadas com solução de H_2SO_4 na concentração de 3 mol L^{-1} .

50 g de cada amostra foram colocados em condição de refluxo, com 50 mL da solução ácida, durante 6 h e a temperatura de 90°C . A temperatura ambiente, a suspensão foi filtrada sob vácuo e o sólido foi lavado várias vezes com água destilada, até a condutividade e pH de o sobrenadante permanecer constante (ou próxima da água empregada). Os materiais foram secos em estufa a 110°C , por 24 h e peneiradas novamente para a mesma faixa granulométrica (25 a $75 \mu\text{m}$). Os procedimentos de preparo e ativação dos adsorventes podem ser observados na Fig.03.

Figura 3 - Fluxograma do procedimento realizado:



Fonte: Próprio Autor.

4.4. Caracterizações dos Adsorventes

É através dos métodos de caracterização que se obtém informações sobre composição e propriedade dos materiais. As argilas, por exemplo, diferem-se das zeólitas tanto em composição mineralógica, como em suas propriedades físico-químicas.

Dessa forma as amostras de aluminossilicatos (*in natura* e ativadas) foram caracterizadas por difração de raios-X, fluorescência de raios-X e espectroscopia na região do infravermelho.

4.4.1. Análises de difração de raios-X (DRX)

Esta análise foi realizada com o objetivo de determinar a composição química mineralógica qualitativa da argila e zeólita. Portanto a estrutura cristalina das amostras foi investigada através da difração raios-X em pó usando-se um difratômetro D8 Advance da Bruker equipado tubo de radiação Cu-K α (40 kV, 40 mA) no intervalo de 10°-100° (0,05°/passo com 0,3 s/passos).

4.4.2. Fluorescência de raios-X

A composição química real das amostras foi feita através da 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 μ m e uma tensão de aceleração máxima de 60 kV (Descrição WDXRF).

4.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho

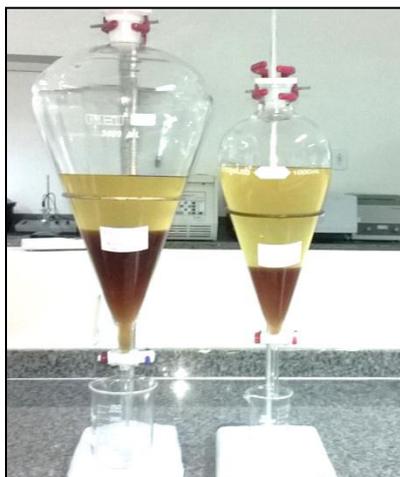
Utilizou-se a técnica da pastilha (disco prensado), na qual usa o brometo de potássio seco e pulverizado, para obter o espectro do infravermelho do material natural e ativado com ácido.

Em seguida misturou-se uma pequena quantidade do adsorvente (0,5 mg) com cerca de 100 mg de brometo de potássio seco e pulverizado. Essa mistura foi prensada em moldes específicos com uma pressão de 10 a 15 kpsi, formando assim um disco transparente. Após esse procedimento foi colocado espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21 para obtenção do espectro de absorção na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

Para o processo de purificação do biodiesel metílico, foram retirados espectros de infravermelhos das amostras. Esse teste foi realizado adicionando 250 mg da argila e zeólita, natural e ativada em contato com 50 mL do biodiesel, durante 240 min a 25 °C e agitação constante. Em seguida a argila e zeólita foram separadas do biodiesel através filtração e o excesso de biodiesel foi eliminado por aquecimento em estufa durante 24 h. Posteriormente, obtiveram-se os espectros de infravermelho das amostras, do óleo de soja, biodiesel bruto e lavado.

4.5. Obtenção de biodiesel de Soja

O biodiesel foi obtido através da reação de ácidos graxos com álcool, na presença de um catalisador, processo conhecido como reação de transesterificação. O produto da reação química são ésteres de ácidos carboxílicos (o biodiesel) e glicerina. Dessa forma após esta reação ocorreu a separação do biodiesel e glicerina pelo processo de decantação, como podemos observar na Fig. 04:

Figura 4: *Biodiesel Metílico em processo de decantação*

Fonte: Próprio Autor.

Para a produção do biodiesel, primeiramente o óleo de soja foi colocado em estufa a uma temperatura de 100 °C, durante 4 h. Paralelamente a solução de metóxido de potássio foi preparada, na qual foram misturados hidróxidos de potássio com o álcool metílico, até sua solubilização total. Em seguida, o metóxido foi adicionado ao óleo para a reação de transesterificação (Fig. 05). As seguintes proporções e condições foram empregadas: 1.381 g óleo de soja refinado; 20,715 g de hidróxido de potássio; 483,35 mL de metanol; 1h:20min de agitação magnética, temperatura 55 °C. Após a separação do glicerol, a mistura dos ésteres foi purificada pelo método convencional (lavagem com água) e pelo tratamento a seco com os adsorventes aqui preparados. (SANTOS, 2010).

Figura 5: *Produção do Biodiesel (Reação de Transesterificação)*

Fonte: Próprio autor.

4.5.1 Lavagem com água

Para a purificação com água, baseou-se em estudos desenvolvidos por Geris et al., (2007), com algumas modificações ressaltadas no texto. O biodiesel bruto foi lavado com uma solução 0,5% de ácido clorídrico (HCl), posteriormente com água deionizada até pH neutro, usando volume equivalente à metade do volume de biodiesel bruto. A mistura permaneceu em repouso por 20 min, em seguida a fase aquosa foi separada por decantação e a fase rica em ésteres foi seca em estufa a 105 °C por 4 h.

4.5.2 Lavagem a seco

250,0 mg dos aluminossilicatos foram colocados em contato com 50 mL do biodiesel bruto, sob condição de agitação constante e a temperatura ambiente. Após o tempo de contato, o adsorvente foi separado por filtração e a amostra do biodiesel restante foi caracterizada em termos de: índice de acidez, teor de álcool, teor de sabão, umidade, viscosidade cinemática e densidade.

4.5.2.1 Cinética de adsorção

250,0 mg dos aluminossilicatos foram colocados em contato com 50 mL do biodiesel bruto sob agitação constante, e a temperatura ambiente. Foi realizada a variação do tempo de contato em 5, 15, 60, 120 e 180 min. Após esse tempo de contato, o adsorvente foi separado através de filtração e a amostra do biodiesel obtida foi caracterizada em termos do índice de acidez e teor de sabão.

4.5.2.2. Dosagem do adsorvente

Massas variáveis dos aluminossilicatos (0,05 g; 0,10 g; 0,25 g; 0,50 g; 0,75 g e 1,0 g) foram adicionadas a 50 mL do biodiesel metílico bruto, durante o tempo previamente estabelecido para o equilíbrio, sob agitação e temperatura (ambiente) constantes. Em

seguida, o adsorvente foi filtrado e a amostra do biodiesel restante foi caracterizada para se determinar novamente índice de acidez e teor de sabão.

4.6 Caracterizações do biodiesel

Na caracterização do biodiesel foram empregadas metodologias recomendadas pelos órgãos oficiais (ANP e ANVISA) para analisar, óleos e biodiesel, como: índice de acidez, teor de álcool, teor de sabão, umidade, teor de éster, viscosidade cinemática e densidade.

4.6.1 Índice de acidez

A análise foi realizada de acordo com a norma EN 14104, onde pesaram-se 2,0 g do biodiesel em um erlenmeyer, e adicionaram-se 50 mL de isopropanol. Em seguida, foram acrescentadas duas gotas da solução indicadora de fenolftaleína a 1,0%, e efetuou-se a titulação com de KOH, 0,01 mol L⁻¹, até atingir a coloração rósea. Procedimento similar foi seguido para o teste em branco. O índice de acidez, em mg KOH/g, foi obtido pela equação 1.

$$IA = (A - B) \cdot 56,1 \cdot M \cdot f/W \quad (1)$$

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.

4.6.2 Teor de Sabão

A análise foi baseada no método Cc 17-19 da AOCS, com pequenas modificações. Em um erlenmeyer de 125 mL foram adicionados 10 g da amostra de biodiesel, diluídos em 49 mL de acetona e 1 mL de água destilada. Adicionou-se 1 mL do indicador azul de bromofenol (0,4% em água) e se titulou a mistura com solução de HCl 0,01 mol L⁻¹

até a mudança de coloração do azul para o amarelo. Procedimento similar também foi realizado para o teste em branco. O teor de sabão (TS), em mg/kg, foi encontrado pela equação 2.

$$TS = (V_a - V_b) \cdot 320 \cdot C \cdot f/W \quad (2)$$

Onde;

V_a é o volume de solução de HCl usados para titular uma amostra até o ponto de viragem; V_b é o volume de HCl gasto na titulação do branco; C é a concentração da solução alcoólica de HCl; W é a massa da amostra e f é o fator de correção.

4.6.3 Teor de Ésteres

Para realizar a quantificação do teor de ésteres nas amostras de biodiesel purificadas com argilas e pelo método convencional, utilizou-se um cromatógrafo a gás, modelo Shimadzu GC-2010, com um detector de ionização em chama (CG-DIC), equipado com um injetor de divisão de fluxo (1:50) e uma coluna capilar de sílica fundida Shimadzu (5% fenil e 95% PDMS) com dimensões de 30 m x 0,32 mm d.i. e 0,25 μ m de espessura do filme e as seguintes condições cromatográficas: 1,0 μ L de volume de amostra injetada; hélio com 99,95% de pureza, como gás de arraste; 2,58 mL/min de fluxo da coluna; 250°C de temperatura no detector; 250°C de temperatura no injetor; programação de temperatura no forno de 120°C por 2 min, de 120 a 180°C com 10 °C/min e 180°C por 3 min, de 180 a 230°C com 5°C/min e 230°C por 2 min. Todos os testes foram realizados em conformidade com a norma EN 14103.

4.6.4 Umidade e Álcool

Os teores de água e álcool foram determinados por diferença de peso das amostras úmida e seca. 2 g do biodiesel foram aquecidos em estufa a 70 °C, por 1 h. Em seguida, foram resfriadas em dessecador e pesadas. Pela diferença entre as massas foi possível determinar o teor de álcool (metanol). Em seguida, a mesma amostra foi, novamente, aquecida a 105 °C por 1 h para a remoção de água. Depois, foram resfriadas em dessecador e pesadas. Pela diferença da amostra sem álcool e sem água foi possível determinar a umidade. INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985, p.21-22)

4.6.5 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada, medindo-se o tempo que o líquido, a 40 °C demora a escoar por gravidade através do capilar de um viscosímetro. A viscosidade cinemática foi obtida pelo produto do tempo de escoamento medido pela constante de calibração do viscosímetro, sendo de determinada de acordo com a NBR 10441.

4.6.6 Densidade por picnometria

Pesou-se o picnômetro vazio de 10 mL e, em seguida, anotou-se a massa. Inseriu-se no picnômetro água destilada, na qual possui densidade 1 mg/L a temperatura do experimento e realizou-se a diferença entre a massa do picnômetro com água e massa do picnômetro vazio. Observou-se o volume real do picnômetro, quando a massa da água foi encontrada, de acordo com a equação 3 e 4:

$$Ma = Pa - Pv \quad (3)$$

Onde;

Ma- É massa da água

Pa - É a massa do picnômetro com água

Pv- É a massa do picnômetro vazio

$$d = \frac{ma}{Vr} \quad (4)$$

Onde;

d- É a densidade conhecida da água.

ma- É a massa da água

Vr- É o volume real do picnômetro

Após o picnômetro ser calibrado com água destilada, todas as amostras foram inseridas, medidas as massas e calculadas as densidades, considerando o volume real do picnômetro

Resultados e Discussão

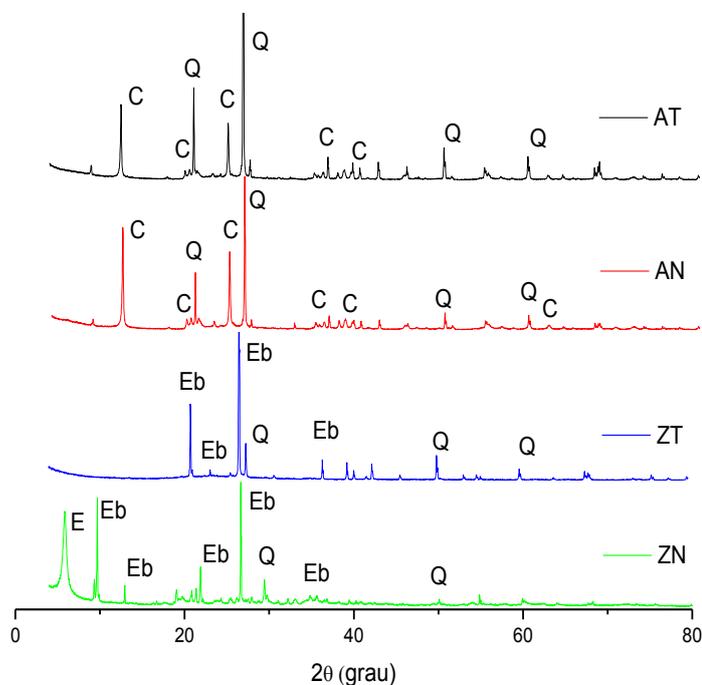
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

5.1.1 Análises da identificação mineralógica dos adsorventes (Difração de raios-X).

Entre as varias técnicas de caracterização de matérias, a difração de raios X pode ser a mais destacada, principalmente quando se trata em caracterizar cristais e argilominerais. É uma técnica de elevada confiabilidade, a qual pode fornecer informações importantes sobre a composição e propriedades físico-químicas dos materiais. Através do difratograma realizado para a argila e zeólita foi possível identificar, qualitativamente, quais são os argilominerais e os componentes zeolíticos presentes nestes sólidos. A Figura 06 mostra os difratogramas das argilas e zeólitas naturais e ativadas com ácido.

Figura 6: Difratogramas de Raios- X das Argilas e Zeólitas naturais e ativadas.



Fonte: Próprio Autor.

C= Caulinita, Q=Quartz, Eb= Estilbita Cálcica, E= Esmectita.

É possível observar que as amostras AN e AT são constituídas pelo argilomineral caulinita e por algumas contaminações de quartzo e que o tratamento ácido não houve nenhuma alteração visível detectada pelo DRX, em relação a sua composição. As amostras ZN e ZT revelam que as suas composições químicas são bem similares devido serem do tipo cálcicas e com o tratamento ácido houve o aumento do pico da Estilbita cálcica e quartzo.

A Tabela 02 mostra uma análise geral dos difratogramas de raios X apresentados na Fig. 06. É possível observar que os dois sólidos argilominerais diferem entre si em termos de composição mineralógica, e que o tratamento ácido, em termos de composição, não alterou significativamente nenhuma das amostras.

Tabela 2: Composição mineralógica das argilas e zeólitas no seu estado natural e ativado com ácido (P= Presente; V= Vestígio).

<i>Amostras</i>	<i>E</i>	<i>C</i>	<i>Q</i>	<i>Eb</i>
<i>AN</i>	-	<i>P</i>	<i>P</i>	-
<i>AT</i>	-	<i>P</i>	<i>P</i>	-
<i>ZN</i>	<i>P</i>	-	<i>P</i>	<i>P</i>
<i>ZT</i>	<i>V</i>	-	<i>P</i>	<i>P</i>

C= Caulinita, Q=Quartzo, Eb= Estilbita Cálcica, E= Esmectita.

Fonte: Próprio Autor.

5.1.2 Composição química dos adsorventes (Fluorescência de raios-X)

Através das análises químicas das amostras de argilas e zeólitas naturais e ativadas com ácido, foram obtidos resultados importantes no sentido de determinar os elementos químicos, sob a forma de óxidos, que compõem os sólidos. Esta determinação também corrobora com os dados da composição mineralógica apresentados anteriormente e possibilita um maior detalhamento das propriedades físico-químicas dos materiais em estudo (FIGUEREDO, 2010).

Observam-se na Tab.03 os dados de composição em valores % para todas as amostras. As amostras de argilas apresentaram um maior teor de alumínio que as

zeólitas, e o tratamento ácido lixiviou parte deste metal. A ZT apresentou maior teor de sílica, indicando que o tratamento ácido da zeólita possibilitou a solubilização e ou troca de muitos elementos.

Em relação à amostra AT encontramos cerca 65,28% SiO₂ e 27,94% Al₂O₃, logo é composta por material argiloso, isso justifica os picos de reflexão referente à caulinita.

A composição química das zeólitas apresentam teores consideráveis de óxidos de cálcio e magnésio. Para a amostra ZN, por exemplo, os valores observados foram: 5,62% (CaO) e 10,31% (MgO). Com tratamento ácido houve a presença apenas do CaO (0,34 %), justificando apenas serem do tipo cálcicas, comprovando o que foi observado no difratograma de raios-X.

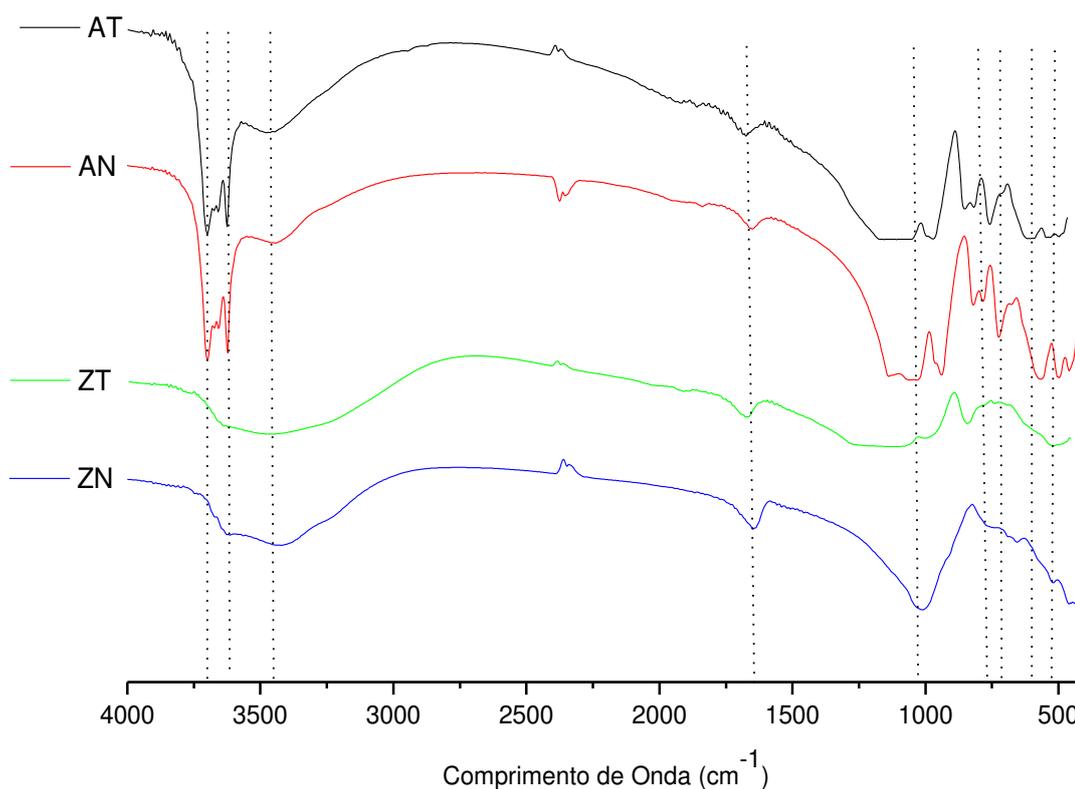
Tabela 3: Composição química (em peso %) das amostras de argilas e zeólitas naturais e ativadas com H₂SO₄(Ácido Sulfúrico).

Amostras	Concentração (%)			
	AN	AT	ZN	ZT
SiO ₂	56,75	65,28	56,64	89,73
Al ₂ O ₃	35,47	27,94	13,40	3,02
Fe ₂ O ₃	3,34	0,96	8,42	1,98
K ₂ O	1,27	1,68	1,73	1,80
MgO	-	-	10,31	-
TiO ₂	1,55	2,36	1,11	1,33
P ₂ O ₅	0,75	0,92	0,84	-
CaO	0,50	0,21	5,62	0,34
Na ₂ O	-	-	1,37	-
MnO	0,03	-	0,13	-
ZrO ₂	0,14	0,14	0,09	0,14
CeO ₂	-	-	-	0,13
SO ₃	-	-	-	0,12
Rb ₂ O	0,01	-	-	-
Cr ₂ O ₃	-	-	0,08	-
SrO	0,02	0,02	0,03	96 PPM

Fonte: Próprio Autor.

5.1.3 Espectro de Infravermelho das Argilas e Zeólitas Antes e Após o Processo de Purificação.

Figura 7: Espectros de infravermelho das Argilas e Zeólitas ativadas e naturais. Pastilha de KBr.



Fonte: Próprio Autor.

Os resultados concordam com os dados obtidos de fluorescência. Os espectros revelam bandas características de caulinitas, como as observadas no Difratoograma de Raios-X, apresentaram bandas características específicas em 668 e 1093 cm^{-1} .

A banda 460 cm^{-1} pode estar relacionada com deformação do grupamento O-Si-O. A banda característica 811 cm^{-1} é atribuída a vibração Al-O do Al_2O_3 e banda característica em 1093 cm^{-1} é atribuída ao grupo Si-O do SiO_2 , como observado na Fluorescência de Raio-X as amostras de argilas (AN e AT) possui maiores e menores teor de Sílica e Alumina.

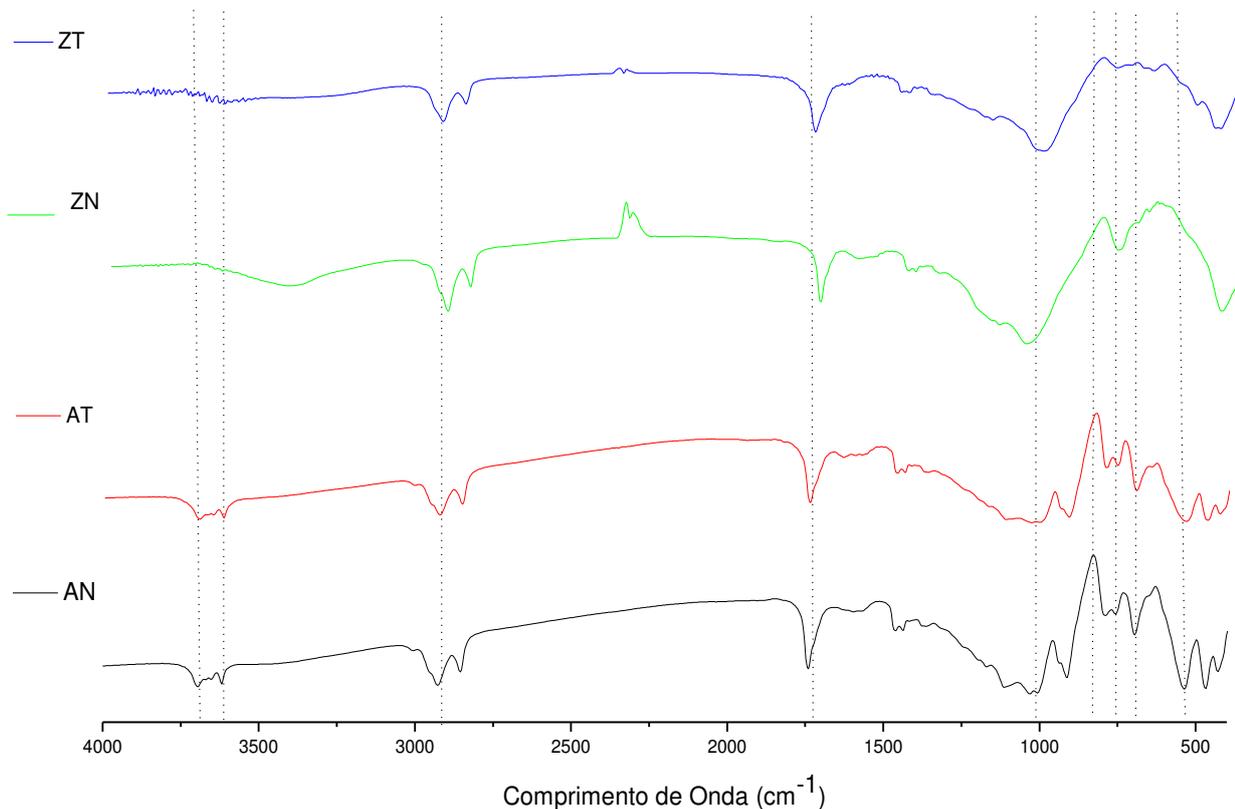
A banda em 668 cm^{-1} está relacionada a cristalinidade da caulinita, sendo uma banda de estiramento vibracional do grupo O-Al-OH. Foram observadas duas bandas bem definidas 3688 e 3610 cm^{-1} característica do estiramento OH, isso pode corresponder ao alongamento das moléculas de água adsorvida nas superfícies das argilas.

As amostras ZN e ZT apresentaram bandas características 3439 , 1662 , 1002 e 664 cm^{-1} . A banda 3439 cm^{-1} é uma banda que pode ser atribuída a água zeolítica, em 1662 cm^{-1} é observado uma banda referente ao grupo hidroxila, a banda 1002 cm^{-1} a 664 cm^{-1} esta relacionado as vibrações dos grupos (Al, Si)-O.

Os espectros de infravermelho das amostras de argilas e zeólitas após os testes de purificação do biodiesel metílico estão apresentados na Fig. 08. Os espectros confirmam a existência de moléculas adsorvidas. Portanto, observamos os estiramentos por volta de 3688 e 3610 cm^{-1} que se refere ao grupo O-H. As bandas de estiramento simétrico e assimétrico para ligação C-H, de grupos metílicos, foram observadas por volta de 2925 cm^{-1} . Houve a permanência das bandas referentes aos grupos Al-O e Si-O, após o contato, isso ocorreu para as amostras AN e AT. Nas amostras ZN e ZT observou-se que após o contato com biodiesel bruto, o estiramento por volta de 3688 cm^{-1} referente ao grupo O-H, desapareceu, devido às interações fortes entre as moléculas existentes no biodiesel bruto e os adsorventes. Observa-se também o surgimento de um sinal relativo à carbonila, em 1630 cm^{-1} .

A carbonila, -CO, está presente nos aldeídos, nas cetonas, nos éteres, nos ácidos carboxílicos, nas amidas, assim por diante. A frequência de estiramento da ligação dupla carbono-oxigênio dá um pico forte entre 1630 e 1850 cm^{-1} , como pode ser verificado.

Figura 8: Espectros de infravermelho das Argilas e Zeólitas ativadas e naturais, após do processo de Purificação do Biodiesel.

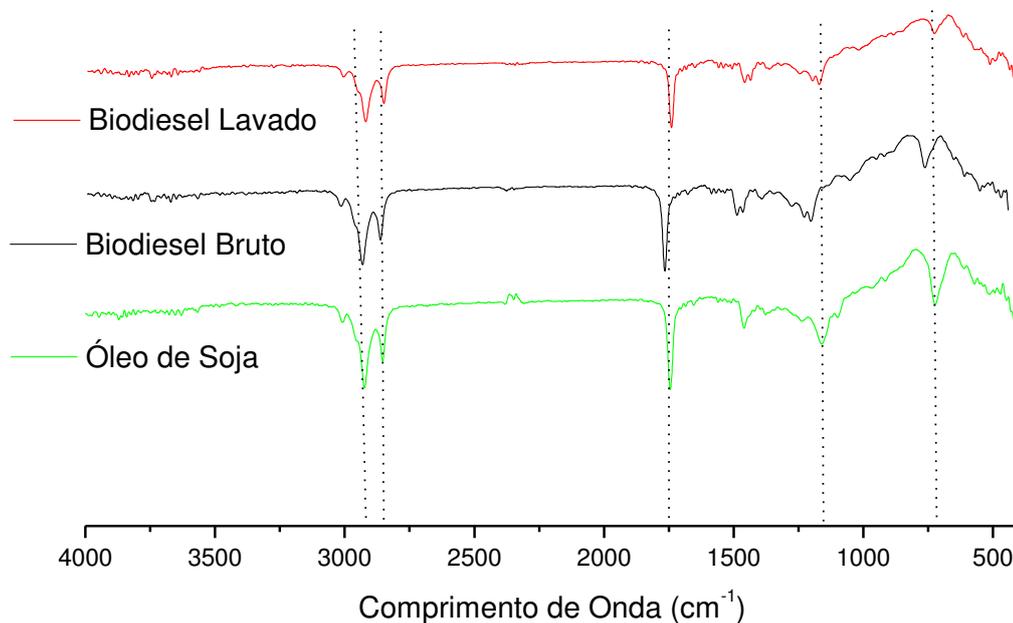


Fonte: Próprio Autor.

5.1.4 Espectro de infravermelho das amostras de Óleo de Soja, Biodiesel Bruto e Lavado.

Analisando os dados da fig. 09 pode-se observar o estiramento referente ao grupo CH_3 , em 2855 cm^{-1} e 2928 cm^{-1} ; estiramento dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}-\text{O}$ em bandas características, como: 1746 cm^{-1} e 1175 cm^{-1} respectivamente, relativas a grupamento de ésteres. Portanto a partir da análise de infravermelho é possível comprovar que o biodiesel foi produzido do óleo de soja, apresentando alguns grupos, tendo alteração apenas na intensidade dos picos.

Figura 9: Espectros de infravermelho das amostras de óleo de Soja, Biodiesel Bruto e Lavado.



Fonte: Próprio autor.

5.2 Características físicas e químicas do óleo de soja e do Biodiesel metílico antes do processo de purificação.

O biodiesel, antes de ser submetido aos métodos de purificação, bem como o óleo precursor, foram analisados em termos dos parâmetros de caracterização principais e os resultados estão apresentados na Tab. 04. Com relação aos itens avaliados, o óleo de soja apresentou valores de acidez, viscosidade, densidade e umidade de acordo com as normas estabelecidas pelas ANVISA. É possível observar que o valor de índice de

acidez do biodiesel comparado ao óleo de soja diminuiu isso ocorreu devido ao catalisador alcalino na reação de transesterificação. (PAULA, *et al.*, 2011.)

As análises de umidade, Teor de Ester, viscosidade e densidade se encontram dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP com exceção o percentual de álcool (metanol) obtido no biodiesel bruto que foi de 4,9% ultrapassando o limite estabelecido pela ANP que é 0,20 % dessa forma é possível salientar que após o processo de purificação esse percentual pode diminuir, ficando dentro das normas estabelecidas.

Tabela 4: Características físicas e químicas do óleo de soja e biodiesel metílico

Parâmetros	Biodiesel Metílico	Óleo de Soja
Acidez (mg KOH g-1)	0,10	0,11
Álcool (%)	4,9	-
Umidade (mg/kg)	134	0,9
Teor de Ésteres (% massa)	99,5	-
Viscosidade (mm ² /s)	3,87	32,09
Densidade (kg/m ³)	870	890

Fonte: Próprio Autor.

5.2.1 Ensaios Cinéticos

Os estudos cinéticos de purificação do biodiesel com os aluminossilicatos foram realizados monitorando-se o teor de sabão e o índice de acidez.

As Figs 10 e 11 apresentam as cinéticas de adsorção do sabão no biodiesel metílico, nas argilas e zeólitas empregadas, respectivamente. A quantidade adsorvida de sabão (S), expressa em mg/g de adsorvente, foi calculada a partir da seguinte equação 05:

$$S = \frac{(TS_i - TS_f) \cdot V}{m} \quad (5)$$

Onde temos:

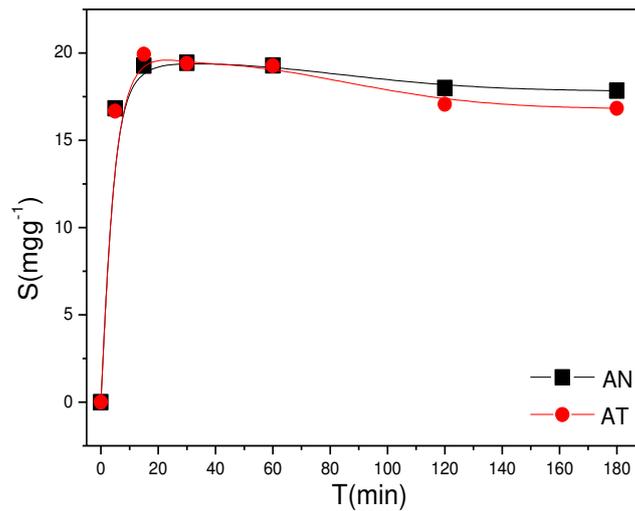
TS_i e TS_f (mg/L) - Os teores de sabão antes e após o processo de purificação do biodiesel;

V (L) - é o volume de biodiesel empregado nos testes de adsorção;

m (g) - é a massa utilizada da argila ou zeólita.

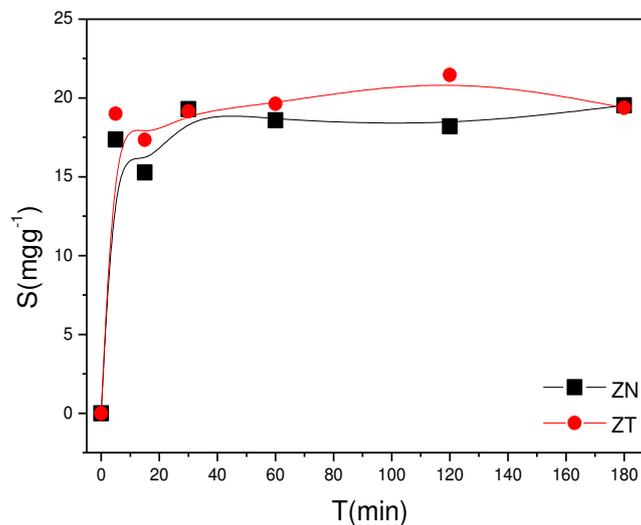
No processo de adsorção é necessário um tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, com interesse que o sistema entre em equilíbrio. Esse tempo depende, dentre outras coisas, da concentração do adsorvente, temperatura e da agitação do sistema.

Figura 10: Cinética de adsorção de sabão do biodiesel metílico pelas argilas AN e AT.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 11: Cinética de adsorção de sabão do biodiesel metílico pelas zeólitas ZN e ZT



Fonte: Próprio Autor.

Para todos os sólidos, o início do processo de adsorção foi caracterizado por uma curva ascendente bastante expressiva, denotando que as superfícies empregadas têm

afinidades pelo adsorvato. À medida que a adsorção acontece, em virtude da saturação dos sítios adsorptivos, o processo se torna mais lento, até alcançar um equilíbrio, definido nos gráficos pela formação de um platô. Nestes termos, a adsorção é o fenômeno do acúmulo de uma substância em uma superfície. Portanto foi investigado o processo de purificação para todos os pontos, onde se observa que o equilíbrio para adsorção de sabão foi alcançado após, aproximadamente, 40 min para as argilas e zeólitas.

As quantidades que foram adsorvidas de sabão do biodiesel metílico pelas argilas AN e AT foram 19 mg/g, respectivamente. Para as zeólitas ZN e ZT os valores respectivos obtidos foram: 17 e 19 mg/g. É possível observar que não houve alteração significativa na eficiência destes materiais, em relação à remoção do sabão.

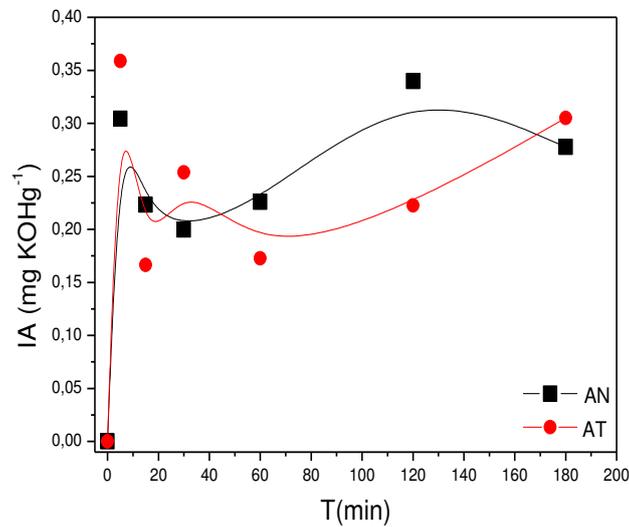
Nas Figs. 12 e 13 estão apresentados os índices de acidez determinados para o biodiesel em contato com as amostras de argila e zeólita, respectivamente.

A determinação do índice de Acidez é muito importante tanto para o óleo, como para o biodiesel, uma vez que a elevada acidez pode dificultar a produção do biodiesel, bem como a variação deste parâmetro durante o tempo de estocagem do biodiesel pode indicar a presença de água, e o biodiesel com acidez elevada também compromete a integridade do motor. Dessa forma o índice de acidez também foi analisado para os ensaios cinéticos. (LOBO *et al.*, 2009).

É possível notar que, diferentemente para o caso do sabão, não foi observado um platô bem definido, embora haja uma tendência ao equilíbrio após um tempo superior a 40 min. Por esta razão, adotou-se o tempo de 120 min para os estudos em equilíbrio. Considerando a tendência dos gráficos, pode-se concluir que, no equilíbrio, os índices de acidez dos biodieseis metílicos pelas argilas AN e AT foram 0,33 e 0,22 respectivamente. Para as amostras de zeólitas ZN e ZT os índices foram 0,25 e 0,31 mg KOH/g.

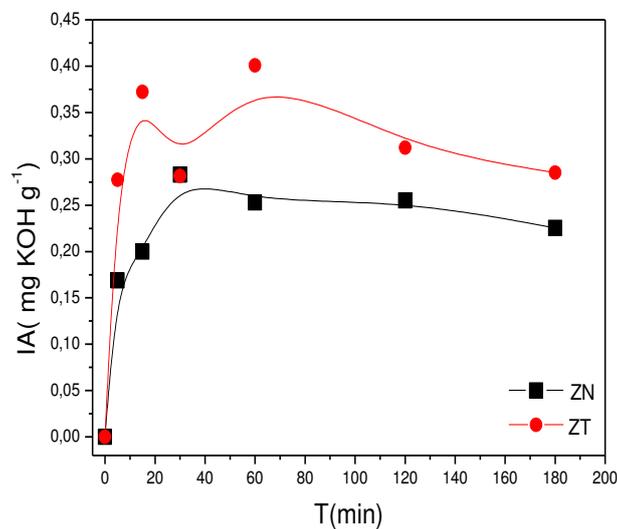
As argilas e zeólitas ativadas permitiram uma maior acidez do biodiesel tratado, o que pode ser justificado pelo tratamento ácido ocorrido, o qual protonou sítios dos adsorventes. Entretanto, para todos os casos, os índices de acidez dos biodiesel tratado ficaram abaixo do valor máximo estabelecido pela resolução da ANP.

Figura 12 : Cinética de purificação de biodiesel em relação ao índice de acidez para as argilas AN e AT.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 13: Cinética de purificação de biodiesel em relação ao índice de acidez para as argilas ZN e ZT.



Fonte: Próprio Autor.

5.2.2 Efeito da Dosagem do adsorvente

A eficiência de remoção é dependente não apenas da quantidade (concentração inicial) do adsorvato, mas também da massa de adsorvente empregada, considerado

constantes outros parâmetros dos sólidos, tais como área superficial, natureza dos sítios de adsorção, porosidade, etc. A dosagem do adsorvente pode ser avaliada variando-se a massa do mesmo e mantendo-se fixo os demais fatores, tais como: temperatura, volume e concentração do adsorbato, agitação, faixa granulométrica, etc. O aumento da dosagem permite um aumento na área superficial total e, conseqüentemente, dos sítios disponíveis para a adsorção.

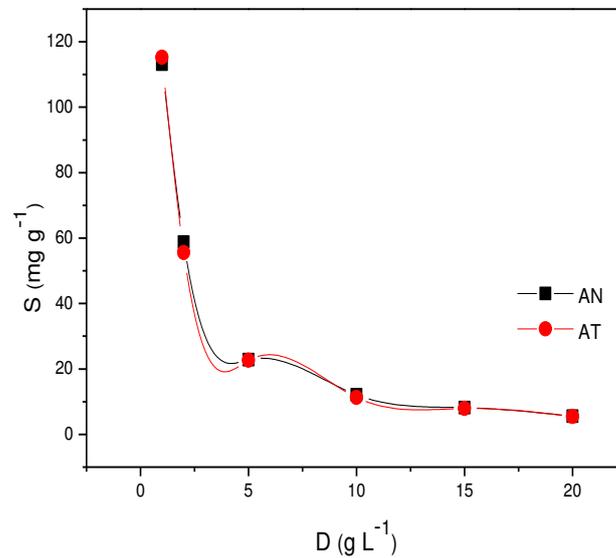
As Figs. 14 e 15 mostram o comportamento da curva de remoção do sabão do biodiesel metílico bruto, em função da dosagem dos adsorventes, argila e zeólita, respectivamente. Em ambos os casos, a quantidade removida foi maior para uma massa maior de adsorvente, atingindo o limite de remoção próximo a 20 g do adsorvente por L de biodiesel.

Em temperaturas diferentes é possível ainda obter maiores percentuais de remoção dos contaminantes do biodiesel. Entretanto, é necessário que se investigue o efeito da temperatura no processo, o que não foi interesse deste projeto.

Os resultados obtidos nos ensaios de remoção de sabão pelos diversos sólidos e em função das massas dos adsorventes empregadas estão resumidos na **Tabela 05**. Em termos gráficos, estes resultados podem ser apreciados também nas Figs. 16 e 17.

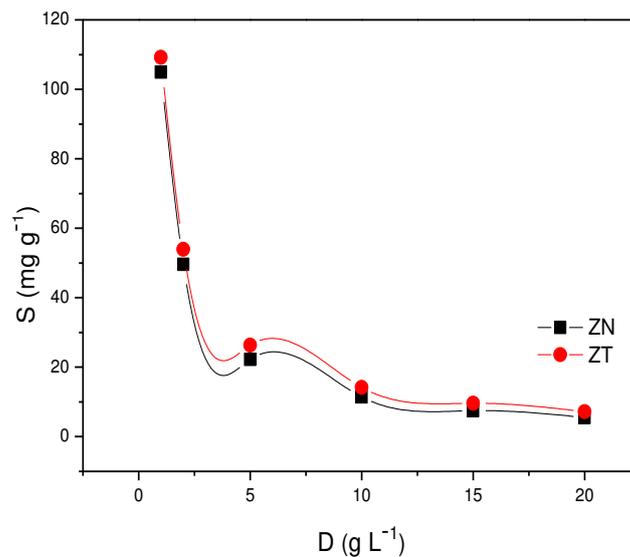
Os resultados indicam que a concentração de sabão resultante após o processo de purificação é mínima para a ZT a partir da razão 0,50 g do adsorvente para 50 mL de biodiesel bruto de soja, resultado este tão eficiente quanto o da lavagem com água, com as vantagens de minimizar os resíduos, os custos, não empregar um recurso tão valioso quanto a água, e de ser possível o reemprego do adsorvente.

Figura 14: Dosagem do adsorvente em relação à quantidade adsorvida de sabão pelas argilas AN e AT, a 27°C.



Fonte: Próprio Autor

Figura 15: Dosagem do adsorvente em relação à quantidade adsorvida de sabão pelas zeólitas ZN e ZT, a 27°C



Fonte: Próprio Autor.

Tabela 5: Teor de sabão após o processo de purificação (ppm).

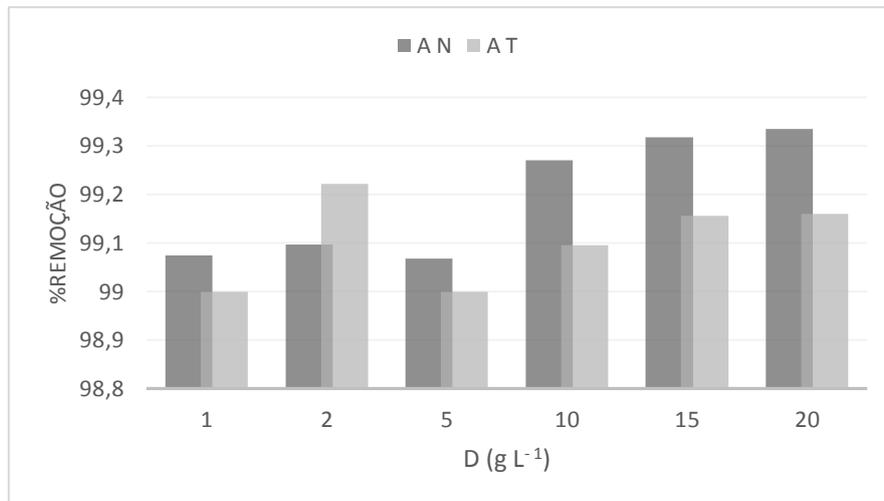
D.A (mg)	AN	AT	ZN	ZT
0,05	1340	1450	1770	1410
0,10	1310	1120	1860	1800
0,25	1350	1450	1670	540
0,50	1060	1310	1450	0
0,75	990	1220	1600	0
1,00	960	1220	1730	0

D.A - Dosagem do Adsorvente (mg).

Fonte: Próprio Autor.

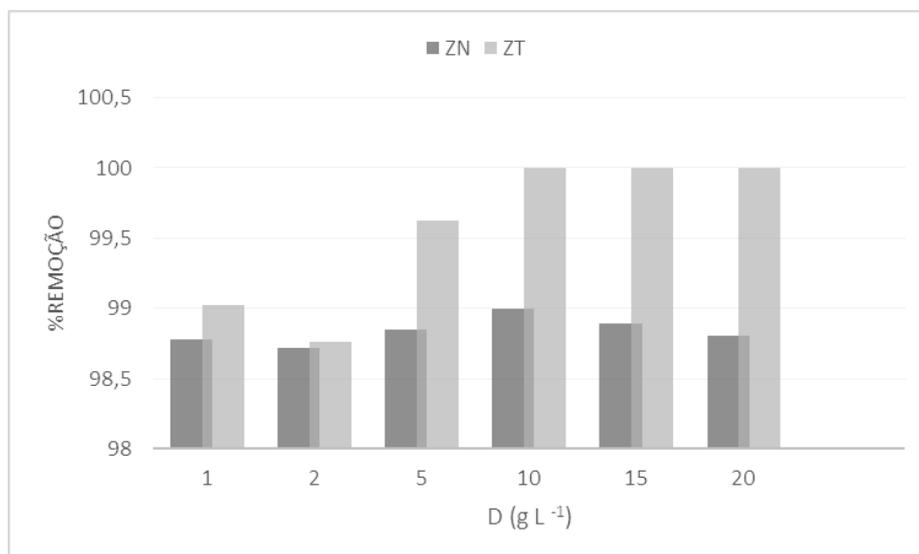
A argila natural obteve os resultados bem melhores comparado com a argila ativada como pode ser observado na Fig. 16. O tratamento ácido para a argila, a julgar pelos resultados de caracterização, não promoveu mudanças significativas na matriz, o que corrobora com os dados de adsorção, mostrando eficiências similares entre as duas amostras. Em relação à zeólita o tratamento ácido foi mais eficiente, alterou um tanto mais a composição do material e imprimiu alterações mais positivas quanto a capacidade de remoção do sólido. A ativação ácida, de fato, tem por finalidade aumentar as propriedades adsorptivas e catalíticas destes materiais, o que foi observado unicamente para a amostra zeolítica. (DÍAZ, 2001); (STEUDEL *et al.*, 2009).

Figura 16: Percentual de remoção de sabão das argilas AN e AT após o processo de purificação.



Fonte: Próprio Autor.

Figura 17: Percentual de remoção de sabão das zeólitas ZN e ZT após o processo de purificação.



Fonte: Próprio Autor.

As Figs. 18 e 19 apresentam o índice de acidez no biodiesel tratado em função da dosagem das argilas e zeólitas. Os resultados foram obtidos pela equação 06:

$$IA = \frac{(IA_f - IA_i)}{m} \quad (6)$$

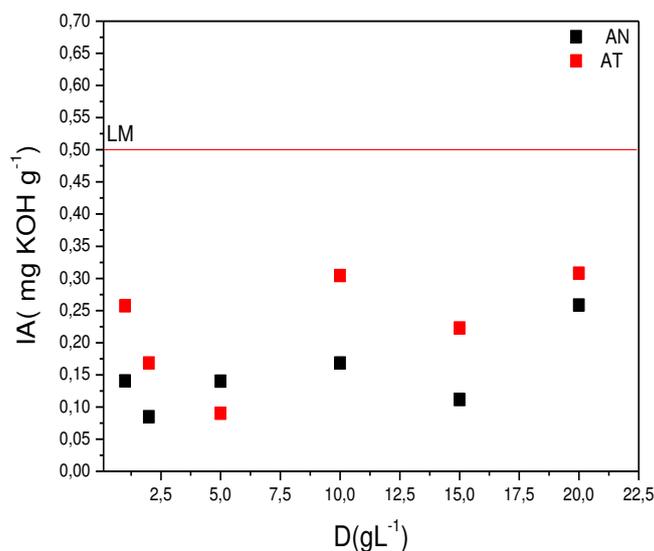
Onde temos;

IA_i e IA_f (mg KOH/g) - São os índices de acidez do biodiesel antes e após o processo de purificação;

$m(g)$ - É a massa utilizada da argila

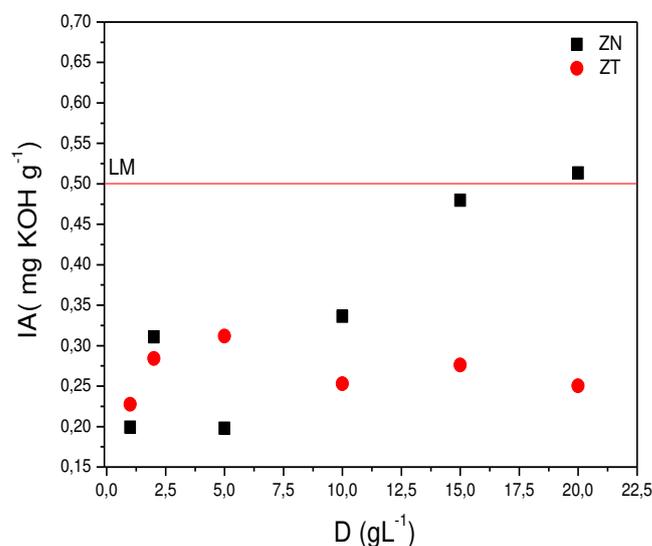
O potencial de acidez das argilas aumenta à medida que a dosagem do adsorvente aumenta, a argila AT apresentou maior potencial de acidez, devido o tratamento ao ácido, os potenciais de acidez ficaram em torno de 0,18 e 0,31 para argilas com biodiesel metílico. Em relação às zeólitas o índice de acidez aumentou para a amostra ZN, tendo seus potenciais entre 0,31 e 0,5. Para a amostra ZT ocorreu o contrário, à medida que a dosagem do adsorvente aumentou o potencial de acidez do material diminuiu, ou seja, com o aumento da massa o caráter ácido da amostra ficou menor.

Figura 18: Dosagem do adsorvente no potencial de acidez das argilas AN e AT. (LM- Limite Máximo)



Fonte: Próprio Autor

Figura 19: Dosagem do adsorvente no potencial de acidez das Zeólitas ZN e ZT. (LM- Limite Máximo)



Fonte: Próprio Autor.

5.3 Parâmetros de qualidade do biodiesel metílico purificados com argilas e zeólitas.

Tabela 6: Parâmetros da qualidade do biodiesel metílico purificados com adsorventes naturais e ativados e pelo método convencional.

AMOSTRAS	IA (mg KOH/g)	D (g/mL)	TE (%)	TA (%)	TS (mg/kg)	U (mg/kg)	μ (mm ² /s)
AN	0,25	884,4	99,5	0,18	0,96	28	3,95
AT	0,30	883,3	100,5	1,27	1,22	110	3,91
ZN	0,33	882,0	99,6	2,07	1,45	128	3,77
ZT	0,25	884,7	99,7	0,24	0,0	35	3,96
LAVAGEM COM ÁGUA	0,39	879,2	101,0	0,18	0,0	45	4,13
BRUTO	0,10	875,0	99,5	4,9	1,92	40	3,87
PADRÃO DA ANP	Máx. 0,5	850-900	Mín.96,5	0,20	-	Máx. 200	3-6

Índice de acidez (IA), Densidade (D), Teor de Ester (TE), Teor de álcool (TA), Teor de sabão (TS), Umidade (U), Viscosidade (μ).

Fonte: Próprio Autor.

Para realizar os parâmetros de qualidade do biodiesel purificado, foram utilizados os melhores pontos de dosagem para as argilas e zeólitas, esses pontos foram analisados em termos de Índice de acidez, Densidade, Teor de Ester, Teor de álcool, Teor de sabão, Umidade e Viscosidade.

O índice de acidez é um dos parâmetros que interfere na qualidade do biodiesel, percebe-se que se teve um aumento com o processo de purificação, tendo o lavado com água apenas um pequeno acréscimo comparado com o biodiesel bruto. Todas as amostras se encontram entre máximo permitido pela Resolução n° 14 da ANP (0,50 mg KOH/g).

Em relação à densidade é possível observar que todas as amostras ficaram dentro do padrão estabelecido pela ANP, obtendo densidades mais altas as amostras purificadas com adsorventes.

De acordo com Tabela 06, podemos observar que o percentual de álcool (metanol) existente no biodiesel, em alguns casos ultrapassou a o limite definido pela ANP (0,20%). O Percentual do metanol no biodiesel bruto foi de 4,9 %. Após lavagem com água ficou dentro das normas da ANP, em relação aos adsorventes utilizados as amostras AT e ZN ultrapassaram o padrão permitido.

A legislação brasileira não define um limite máximo em relação a sabão no biodiesel, com os testes de sabão realizado com biodiesel metílico foi possível observar que comparando os resultados obtidos, o biodiesel lavado com água é muito eficiente, mas com a lavagem a seco utilizando o adsorvente ZT, tivemos resultados significativos, onde mostra que o tratamento ácido foi consideravelmente eficaz removendo todo o sabão presente no biodiesel.

A umidade U (mg/kg), teve todos os resultados dentro dos padrões de especificação da ANP (500 mg/kg), mas cabe ressaltar que o método utilizado foi por diferença de peso, esse método não tem muita precisão, sendo que o método oficial para a determinação de água no biodiesel é o método coloumétrico de Karl Fischer.

As viscosidades cinemáticas (μ) do biodiesel bruto metílico mais baixo foi 3,7 mm²/s, tendo maior valor à viscosidade do biodiesel purificado pelo método de lavagem com água 4,13 mm²/s. Todos os resultados se encontram dentro dos padrões esperados.

Os teores de ésteres das amostras foram analisados a fim de verificar se há ou não interação desses compostos com as argilas utilizadas no processo de purificação, o valor mínimo definido pela ANP é 96,5%, nota-se que todas as amostras estão dentro do padrão, principalmente as amostras purificadas com adsorventes.

Para as argilas de Governador Edson Lobão a lavagem com água ainda é a mais eficiente, obtendo todas as análises dentro das especificações da ANP. Em relação às zeólitas de Codó tivemos resultados significativos na qual podemos salientar, que o tratamento com ácido foi eficaz, para remoção de contaminantes melhorando o processo de adsorção.

Conclusão

6. CONCLUSÃO

Através das caracterizações realizadas para todos os adsorventes, técnicas de difratometria de raios X, fluorescência de raios X e espectrometria de infravermelho foi possível confirmar que a argila empregada era constituída de caulinita e algumas contaminações de quartzo, sendo que com o tratamento ácido não houve nenhuma alteração detectada pelo DRX, em relação a sua composição. As zeólitas (*in natura* e ativada) também se mostraram similares, mas com diferenças mais significativas entre si, que as argilas. Em relação a sua composição química são do tipo cálcico, e em relação ao tratamento ácido houve um aumento no pico de difração atribuído a Estilbita cálcica e quartzo.

Os ensaios cinéticos mostraram que os adsorventes atingiram o equilíbrio após 40 min, em relação ao índice de acidez e a quantidade adsorvida de sabão, as argilas e zeólitas ativadas apresentaram índice de acidez mais alto, comparado com as amostras naturais, isso ocorreu devido ao tratamento ácido que resultou na acidez do material.

Os testes de dosagem do adsorvente mostraram que as zeólitas ativadas apresentaram bons resultados para remoção de sabão e que os valores encontrados para o Índice de acidez, Viscosidade Cinemática, Umidade, Densidade e Teor de Ester ficaram dentro das normas estabelecidas pela ANP, comprovando que o tratamento ácido foi eficaz para o processo de adsorção e que esta amostra pode ser aplicada na purificação a seco do biodiesel metílico de soja.

Em relação às argilas o método de purificação de lavagem com água ainda é considerado o mais eficiente, mesmo gerando grande quantidade de efluentes.

Portanto, é necessário a realizações de mais testes para comprovar a eficiência dos materiais, mas é possível salientar que a lavagem a seco é eficiente e pode substituir o método convencional (Lavagem com água). Porém melhorando as condições experimentais para o processo de purificação e produção do biodiesel é possível obter todos os resultados dentro das normas estabelecidas pela ANP e comprovar a eficiência da lavagem a seco.

Referências

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Naturais e Combustíveis. Resolução nº 14, de 11 de maio de 2012. Regulamento Técnico, nº 4/2012. Brasília: **Diário Oficial da União**, 2012.

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, Brasília: **Diário Oficial da União**, 2005.

ARAÚJO, J. C.; ASSIS, J. T.; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. Caracterização da Microestrutura de Caulinitas pela Difração de Raios X. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 361–371, 2006

ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, n. 0, p. 276-297, 2014.

ATADASHI, I.; AROUA, M.; AZIZ, A. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, n. 2, p. 437-443, 2011.

BERRIOS, M.; SKELTON, R. L. Comparison of purification methods for biodiesel. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 459–464, 2008.

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

COSTA, J. M. D. **Desenvolvimento de nanoestruturas adsorvente de argilas para 3tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos do tipo betx**, 2012. p. 73 Dissertação (Mestrado em Gestão em Tecnologia Industrial) - Faculdade de Tecnologia SENAI Cimatec, Salvador, 2012. [Orientador: Prof. Wagner Mauricio Pachekos].

DÍAZ, F. R.V.; SANTOS, P. S. Studies on the acid activation of brazilian smectitic clays. **Química Nova**. v.24, n. 03, p. 345-353, 2001.

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.

FACCINI, C.S. CUNHA, M.E. MORAES, M.S.A. KRAUSE, L.C. MONIQUE, M.C. RODRIGUES, M.R.A. BENVENUTTI, E.V. CAMARÃO, E.B.J.BRAZ. **Chem. Soc.**22 (2011),558-563.

FACCINI, C. S. **Uso de Adsorventes na Purificação de Biodiesel**. 2008, p.78, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FIGUEREDO, F. GILVAN, **Propriedades físico-químicas de argilas e zeólitas do estado do maranhão**. 2010, p-53-61.

GERIS, R et al. Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para Aulas Práticas de Química Orgânica. **Química Nova**, v.30, n.5, p. 1369-1373, 2007.

GRACE F. GHESTI. Produção de biodiesel via transesterificação etílica com zeólitas básicas. **Quim. Nova**, Vol. 35, No. 1, 119-123, 2012.

HAACK, S.M. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme abnt nbr iso/iec 17025**. 2010 p. 8-12 Dissertação (Graduação em Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Editora Blucher, 2006.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 21-22.

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

LUNA, J. F., Modificação de zeólitas para uso em catálise, **Química Nova**, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.

MATA, T. M. et al. **Evaluation of Two Purification Methods of Biodiesel from Beef Tallow**, Pork Lard, and Chicken Fat. *Energy Fuels*, v. 25, p. 4756–4762, 2011.

PAULA, A.J.A.; KRUGEL, M, M.; MIRANDA, J.P. ROSSI, L.F, S.; COSTA NETO, P.R. Utilização de Argilas para Purificação de Biodiesel. **Quim. Nova**, 34 (2011), 91-95.

P. F. ALBERS, F. G. MELCHIADES, R. MACHADO, J. B. BALDO, A. O. BOSCHI, Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X, **Cerâmica** 48 (305) Jan/Fev/Mar 2002 p. 34-35.

SANTOS, F. F. S. **Otimização do processo de purificação de biodiesel por lavagem a seco “Dry Washing”**. 2010, p-23-35.

STEUDEL, A.; BATENBURG, L. F.; WEIDLER, P. G.; EMMERICH, K. Alteration of non-swelling clay minerals and magadiite by acid activation. **Applied Clay Science**, v. 44, n. 1-2, p. 95-105, 2009.

TAPANES, N. C., et al., Biodiesel no Brasil: Matérias Primas e Tecnologia de Produção, **Acta scientiae e Technicae**, volume1,number 1, Feb.2013.

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