



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

LIANE MIRANDA CARVALHO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS E SUA APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO
A SECO DE BIODIESEL**

SÃO LUÍS- MA

2017

LIANE MIRANDA CARVALHO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS E SUA APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO
A SECO DE BIODIESEL**

Monografia apresentada à coordenação do curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sirlane Aparecida Abreu Santana

São Luís –MA

2017

LIANE MIRANDA CARVALHO

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE ARGILAS E SUA APLICAÇÃO NA PURIFICAÇÃO A
SECO DE BIODIESEL**

Aprovada em: 27/01/17

CONCEITO: 10,0

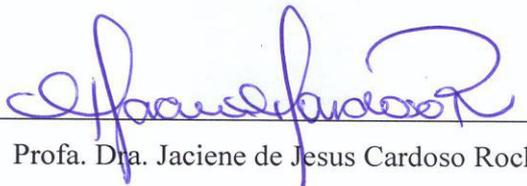
Esta monografia foi julgada adequada à obtenção do grau de Bacharel em Química e aprovada em sua forma final pelo curso de Química Bacharelado da Universidade Federal do Maranhão.

BANCA EXAMINADORA



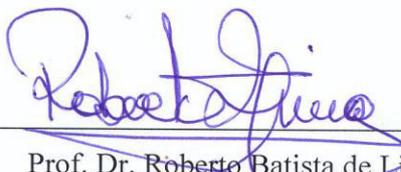
Profa. Dra. Sirlane Aparecida Abreu Santana (Orientadora)

Departamento de Química - UFMA



Profa. Dra. Jaciene de Jesus Cardoso Rocha

Departamento de Tecnologia Química - UFMA



Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

Departamento de Química - UFMA

Carvalho, Liane Miranda.

Modificação Química de Argilas e sua Aplicação na Purificação a Seco de Biodiesel / Liane Miranda Carvalho.

- 2017.

65 f.

Orientador (a): Sirlane Aparecida Abreu Santana.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, Universidade Federal do Maranhão, 2017.

1. Adsorção. 2. Argilas Organofílicas. 3. Biodiesel.
4. Lavagem a Seco. I. Santana, Sirlane Aparecida Abreu.

II. Título.

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei, não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar, mesmo as críticas nos auxiliam muito! ”

Chico Xavier

AGRADECIMENTOS

A vida nos coloca diante de situações para que entendamos que nada é como queremos, e sim, como precisamos que seja. Agradeço primeiramente a Deus, por todas as oportunidades, pelo dom da vida e pelos caminhos que me trouxeram até aqui.

A meus pais, Maria da Conceição Miranda Carvalho e Josevaldo Ribeiro Carvalho, agradeço pelo cuidado, carinho e amor durante toda minha vida, aos meus irmãos João Matheus Miranda Carvalho e Pedro Miranda Carvalho pelos momentos de aprendizagem e companheirismo, e a toda a minha família, em especial meus tios Francisco Torres, José Torres e Rodrigo Torres por toda ajuda e incentivo, minhas tias do coração Adriana Borralho, Ana Miranda, Marcia Miranda, Betânia Miranda, Cibele Miranda, Josa Carvalho e Lina Carvalho pelos cuidados mais que especiais, e à minha avó Teresa Torres pela grande amizade e pelos sábios conselhos, sem vocês não teria chegado até aqui.

Agradeço em especial a minha Progenitora Científica Professora Sirlane Aparecida Abreu Santana com todo meu carinho e admiração, por ter me acolhido e ensinado os primeiros passos da pesquisa científica, pela paciência e atenção que foram essenciais para realização deste e de outros trabalhos e, principalmente, por ter sido minha orientadora no sentido mais amplo da palavra, contribuindo com sua amizade e cuidado para meu crescimento pessoal e profissional.

Ao Professor Cícero Wellington Brito Bezerra agradeço de todo coração, pelas dúvidas esclarecidas, pelos conselhos valiosos dados com muita paciência, simplicidade e leveza que sempre me fizeram refletir sobre minhas ações, pela imensa ajuda e pela sincera amizade.

Agradeço aos amigos/irmãos de minha vida: Camila Borralho, Arthur Borralho, Thalita Cavalcante, Terezinha Serejo, Levy Oliveira, Marylane Borges, Anajara Silva e Aline Tavares pela imensa amizade durante todos esses anos, pelos momentos de descontração, por todo carinho e apoio, e pelo amparo nos momentos necessários.

Aos amigos de Laboratório: Eliana Costa Lucy Rose, Marta França, Luziane Maia, Carla Albuquerque, Antônio Junior, Clayane Santos, Nataliane Lima, Sakae Yotsumoto, Suringo Falcão e Cristiana Gomes agradeço pelas conversas, pelos sorrisos nas quartas de pizza, pelas palavras de incentivo e bom ânimo que não nos deixam desistir, pelos ombros emprestados nos momentos de desespero, por todo o carinho e, sobretudo, por toda a ajuda! Agradeço também a Rosiane Penha pelo imenso cuidado e auxílio, por ser a mãe do

laboratório que puxa a orelha de todo mundo, mas que sempre está a postos para ajudar no que for preciso. Com vocês eu aprendi que se pode ter uma família fora de casa.

A Chirlene Botelho agradeço pela amizade, pela parceria de todas as horas (boas e ruins) e por sempre dizer que tudo daria certo.

Aos Professores do Laboratório de Química de Interfaces e Materiais (LIM) Hildo Antônio dos Santos Silva e Jaciene Jesus Cardoso Rocha, agradeço por todo o suporte e auxílio.

A professora Cáritas de Jesus do NCCA, ao Glene Henrique e Marcelo Santos do LAPQAP, agradeço pela enorme ajuda, essencial para a realização deste trabalho.

E por fim, a todos que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Este trabalho teve por finalidade obter uma argila organofílica a partir da homoiônica sódica para aplicação na remoção de contaminantes presentes no biodiesel. A argila foi modificada com o sal quaternário Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). O aumento no espaçamento basal (d_{001}) de 1,438 nm para 1,781 nm (DRX), bem como o aparecimento das bandas em 2430 e 2850 cm^{-1} (FTIR), característicos das deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupamentos CH_2 e CH_3 proveniente das cadeias das aminas, o aumento da porosidade do material (MEV), as perdas de massa (TG) e o aumento no diâmetro dos poros após o processo de modificação indicam a presença do CTAB na estrutura da argila. O biodiesel foi obtido empregando-se o metanol na presença de KOH; a purificação foi feita através da lavagem ácida e da lavagem a seco. Os testes foram realizados em batelada, com variação de tempo de contato e dosagem de adsorvente, o biodiesel antes e após o processo de purificação foi avaliado frente os teores de sabão, teores de éster, teores de água, viscosidade cinemática, massa específica, índice de acidez, glicerina livre e estabilidade oxidativa. Os ensaios cinéticos revelaram que o sistema entra em equilíbrio em 60 minutos, no equilíbrio cinético os índices de acidez permaneceram dentro dos padrões estabelecidos pela ANP, e as quantidades de sabão adsorvidas foram de 20,9 mgg^{-1} e 19,3 mgg^{-1} para a argila *in natura* e modificada, respectivamente. Os testes de dosagem mostraram que quando aplicadas na concentração de 30 gL^{-1} as argilas *in natura* e modificada obtiveram um percentual de remoção de sabão de 91 e 93 %, respectivamente; nesses pontos foram avaliados os demais parâmetros de qualidade do biodiesel. Em relação aos teores de ésteres, observa-se uma diminuição de 99,3% para 85,9% após a aplicação da argila *in natura*, o que sugere que este material pode estar removendo os ésteres do biodiesel, comprovando a necessidade da modificação com o CTAB para que a argila não influencie nesse parâmetro. Os testes de estabilidade oxidativa revelaram que apenas a purificação empregando a AM deixou o biodiesel dentro dos limites estabelecidos pela ANP. A comparação com uma bentonita comercial revelou que a argila AM obteve melhores resultados indicando que o método proposto é eficiente e potencial substituinte do método tradicional.

Palavras-chave: Biodiesel. Lavagem a Seco. Argilas Organofílicas. Adsorção.

ABSTRACT

This work aimed to obtain an organophilic clay from the sodium homoionic for application in the removal of contaminants present in biodiesel. The clay was modified with the quaternary salt Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). The increase in basal spacing (d_{001}) from 1.438 nm to 1.781 nm (XRD), as well as the appearance of bands at 2430 and 2850 cm^{-1} (FTIR), characteristic of the symmetrical and asymmetric axial deformations of the CH_2 and CH_3 groups coming from the chains of the amines, the increase of the porosity of the material (MEV), the mass losses (TG) and the increase in the pore diameter after the modification process indicate the presence of CTAB in the clay structure. Biodiesel was obtained by employing methanol in the presence of KOH; purification was done by acid washing and dry whasing. The tests were carried out in batch, varying the contact time and the dosage of the adsorbent, the biodiesel before and after the purification process was evaluated against the contents of soap, ester contents, water content, kinematic viscosity, specific mass, acidity index, free glycerin and oxidative stability. The kinetic tests revealed that the system was equilibrated in 60 minutes, in the kinetic equilibrium the acidity indexes remained within the standards established by the ANP, and the quantities of soap adsorbed were 20.9 mgg^{-1} and 19.3 mgg^{-1} for the clay in natura and modified, respectively. The dosage tests showed that when applied at the concentration of 30 gL^{-1} the in natura and modified clays obtained a percentage of soap removal of 91 and 93%, respectively; in these points the other biodiesel quality parameters were evaluated. In relation to the ester content, a decrease of 99.3% to 85.9% was observed after the application of the in natura clay, suggesting that this material may be removing the esters of biodiesel, proving the necessity of the modification with The CTAB so that the clay does not influence this parameter. Oxidative stability tests revealed that only the purification employing AM left the biodiesel within the limits established by the ANP. Comparison with a commercial bentonite revealed that AM clay obtained better results indicating that the proposed method is efficient and potential substitute for the traditional method.

Keywords: *Biodiesel. Dry whasing. Organophilic Clays. Adsorption.*

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μ	Viscosidade Cinemática
AN	Argila <i>in natura</i>
AHS	Argila homoiônica sócia
Al	Albita
An	Anortoclásio
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AM	Argila Modificada
BETC	Bentonita Comercial
C	Caulinita
CTC	Capacidade de troca catiônica
CTAB	Brometo de Cetiltrimetilamônio
d_{001}	Distância Interplanar Basal
d	Densidade (Kg/m^3)
D	Dosagem de Adsorvente (gL^{-1})
EA	Estabilidade à Oxidação a 110°C
I	Ilita
IA	Índice de Acidez
M	Moscovita
meq	Miliequivalente
m_{sal}	Massa em gramas de sal quaternário usada na modificação
Or	Ortoclásio
Q	Quartzo
TA	Teor de Água
TE	Teor de Ésteres
TS	Teor de Sabão
S	Quantidade de sabão adsorvida (mgg^{-1})

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador	16
Figura 2. Representação esquemática de um Tetraedro de Silício (a), uma camada Tetraédrica (b), um Octaedro de Silício (c) e uma camada Octaédrica (d)	17
Figura 3. Representação esquemática de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica	24
Figura 4. Sistema empregado na produção do biodiesel de soja	34
Figura 5. Resultados Referentes às análises de Energia Dispersiva de Raios X das argilas in natura (A) e Homoiônica sódica (B).....	41
Figura 6. Difrátogramas de Raios X das argilas in natura, homoiônica sódica e modificada com CTAB.....	42
Figura 7. Espectros de Infravermelho das argilas AN, AHS e AM	44
Figura 8. Curvas Termogravimétricas das argilas AN, AHS e AM.....	45
Figura 9. Micrografias das argilas AN (A), AHS (B) e AM (C) com aumento de 2000x	47
Figura 10. Comportamento em água das argilas AN (A), AHS (B) e AM (C).....	48
Figura 11. Teste de Inchamento de Foster para a argila organofílica (AM) variando a polaridade do solvente	48
Figura 12. Ensaios Cinéticos de remoção de sabão em biodiesel aplicando as argilas AN e AM como adsorventes	51
Figura 13. Índice de Acidez do biodiesel referente aos estudos cinéticos empregando as argilas AN e AM como adsorventes.....	52
Figura 14. Efeito da dosagem de adsorvente na quantidade adsorvida de sabão do biodiesel bruto pelas argilas AN e AM.....	53
Figura 15. Percentual de remoção de sabão em função da dosagem de adsorvente	54
Figura 16. Índice de acidez do biodiesel em função da dosagem de adsorvente	55
Figura 17. Gráficos de Estabilidade à oxidação do biodiesel purificado por diferentes processos obtido pelo método Rancimat	58
Figura 18. Cromatogramas referentes às análises de glicerina livre do biodiesel bruto e purificado por diferentes processos.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificação do biodiesel de acordo com Resolução ANP nº 45/2014	22
Tabela 2. Composição Química da argila <i>in natura</i>	40
Tabela 3. Percentuais atômicos dos elementos constituintes das argilas <i>in natura</i> e homoiônica sódica, obtidos através da Análise Dispersiva de Raios X (EDX)	41
Tabela 4. Ângulo de Difração e Distância Intermelar Basal (d_{001}) das argilas AN, AHS e AM	43
Tabela 5. Área Superficial e Diâmetro dos poros das argilas AN, AHS e AM	46
Tabela 6. Parâmetros adotados para avaliação do teste de Inchamento de Foster	49
Tabela 7. Parâmetros de comparação entre o biodiesel bruto e o óleo de soja	50
Tabela 8. Parâmetros de comparação entre a lavagem tradicional e a lavagem empregando as argilas como adsorventes	57

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1. Um Breve Histórico dos Biocombustíveis	19
2.2. Produção de Biodiesel	19
2.3. Contaminantes	21
2.4. Importância da Purificação	22
2.5. Argilas	23
2.6. Argilas Organofílicas	25
3. OBJETIVOS	28
3.1. Geral	28
3.2. Específicos	28
4. PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1. Materiais e Regentes	30
4.2. Métodos	30
4.2.1. Preparo do Adsorvente	30
4.2.2. Obtenção da argila homoiônica sódica	30
4.2.3. Determinação da capacidade de troca catiônica	31
4.2.4. Modificação Química do Adsorvente	31
4.2.5. Caracterização físico química do adsorvente	32
4.2.6. Obtenção do Biodiesel de soja	34
4.2.7. Purificação do Biodiesel	35
4.2.8. Caracterização do Biodiesel de Soja	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Caracterização do Adsorvente	40
5.1.1. Composição da argila in natura	40

5.1.2. <i>Análise de Energia Dispersiva de Raios -X</i>	40
5.1.3. <i>Difratogramas de Raios X das argilas in natura, homoiônica sódica e modificada</i> ...	42
5.1.4. <i>Espectros de Infravermelho das argilas in natura, homoiônica sódica e modificada</i> .	43
5.1.5. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	45
5.1.6. <i>Área Superficial e Diâmetro de Poros</i>	46
5.1.7. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	46
5.1.8. <i>Capacidade de hidratação e inchamento de Foster</i>	47
5.2. Obtenção do Biodiesel de Soja	49
5.3. Testes de Purificação	50
5.3.1. <i>Cinética de adsorção</i>	50
5.3.2. <i>Dosagem de Adsorvente</i>	53
5.3.3. <i>Parâmetros de comparação entre as lavagens</i>	56
6. CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

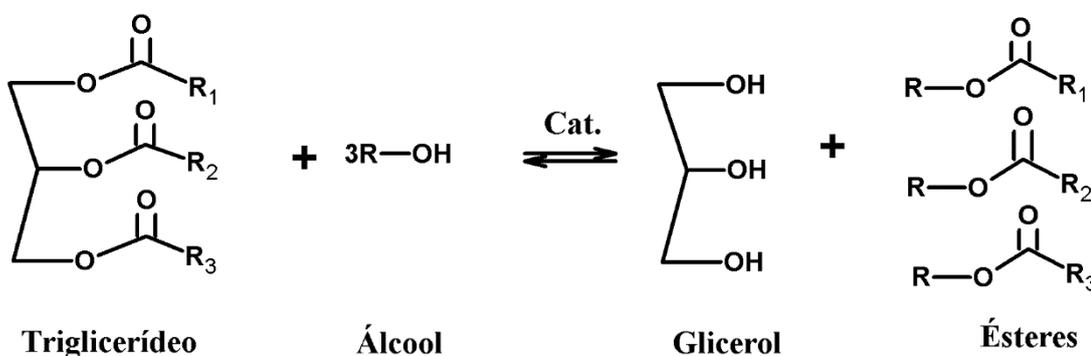
Introdução

1. INTRODUÇÃO

Em virtude dos graves problemas associados à emissão de gases poluentes que resultam no aquecimento global, pode-se observar um crescente interesse na comunidade científica em geral pelo desenvolvimento de energias renováveis. Neste contexto, a obtenção de biocombustíveis se apresenta como uma alternativa muito atrativa em substituição aos combustíveis fósseis. Dentre estes, o biodiesel ganha destaque como possível sucessor do óleo diesel, devido principalmente à semelhança de propriedades físicas e químicas, visto que não são necessárias alterações nos motores de ciclo diesel quando este é usado em misturas com o diesel até a proporção de 20% em volume (ALVES *et al.*, 2016).

Quimicamente, o biodiesel é um combustível composto por ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gorduras animais, obtido geralmente por reação de transesterificação (Figura 1), onde ocorre a formação do éster monoalquílico (biodiesel) e glicerol.

Figura 1. Reação de transesterificação entre um triglicerídeo e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador



Fonte: Próprio Autor

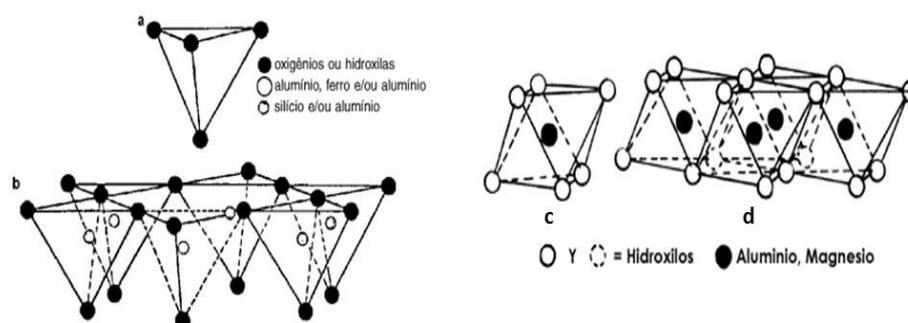
Após a produção do biodiesel a fase rica em glicerol é separada da fase rica em ésteres. Teoricamente o glicerol arrastaria consigo a maior parte do sabão formado bem como álcool e catalisador não reagido, entretanto após essa separação ainda restam na fase rica em ésteres traços desses subprodutos, que quando presentes em quantidades excessivas, prejudicam o funcionamento do motor e acabam oxidando o produto final (SANTOS,2010).

Para que o biodiesel possa ser utilizado é necessário que o mesmo passe por um processo de purificação, e sua qualidade deve atender à determinadas especificações regulamentadas pela ANP, através da resolução nº 45/2014.

O método de purificação tradicional emprega sucessivas etapas de lavagem com água. Conseqüentemente, gera grandes quantidades de águas residuais que necessitam de um tratamento prévio para que possam ser descartadas no ambiente (ALVES *et al.*, 2016), além de ocasionar também alguns problemas operacionais tais como a formação de emulsão (CORDEIRO *et al.*, 2011), aumento da atividade microbiana e corrosão do sistema (LÔBO *et al.*, 2009). Uma alternativa seria o emprego de métodos que dispensem a utilização de água, como por exemplo a adsorção, que se baseia na utilização de um sólido (adsorvente) com forte atividade sobre determinada fase fluida (adsorvato). Alguns adsorventes já foram empregados, tais como: Amberlite, Purolite, derivados de celulósicos, Magnesol, carvão ativado, fibra ativada e argila ativada (ATADASHI, 2015). Dentre esses, as argilas apresentam-se como materiais promissores pois associam grande disponibilidade a altas capacidades de remoção.

As argilas possuem em sua estrutura uma camada tetraédrica e outra octaédrica (Figura 2), o que acarreta um desequilíbrio de cargas, sendo necessários cátions entre essas camadas para que o mineral seja neutro (NETO, 2014). A presença de cátions entre as lamelas das argilas dá a esse material grande versatilidade, uma vez que estes podem ser trocados por outros de interesse, visando moldar o material de acordo com aquilo que se deseja aplicar. Quando trocados por sais quaternários de amônio, estes conferem uma característica organofílica ao material, tornando-o apto a interação e remoção de contaminantes orgânicos, tais quais alguns dos presentes no biodiesel. Assim, este trabalho tem por objetivo aplicar uma argila organofílica no processo de purificação a seco do biodiesel, a fim de verificar a possibilidade de propor uma nova rota de purificação, que venha a atender as especificações exigidas pela ANP.

Figura 2. Representação esquemática de um Tetraedro de Silício (a), uma camada Tetraédrica (b), um Octaedro de Silício (c) e uma camada Octaédrica (d)



Fonte: COELHO, 2007

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Um Breve Histórico dos Biocombustíveis

A utilização de óleos e gorduras e seus derivados começou quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna, testou primeiramente o óleo de amendoim como combustível automotivo, que foi apresentado oficialmente na Mostra Mundial de Paris em 1900. Rudolph Diesel teria dito que “o motor a diesel poderá ser alimentado com óleos vegetais e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo irão se tornar tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente”. Todavia, a oferta de petróleo era abundante e o preço era baixo, dessa forma, determinando a preferência e predominância dos combustíveis com essa base, preservando os óleos vegetais para outras aplicações. Entretanto, as buscas por fontes de energia renováveis e menos agressivas levaram à busca por soluções viáveis para substituição dos combustíveis fósseis. (COSTA *et al.*, 2012; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007)

Em 1940 no Brasil, ocorreu uma das primeiras tentativas de aproveitamento energético dos óleos e gorduras em motores à combustão interna. Nas décadas de 70 e 80, em resposta ao desabastecimento de petróleo, o governo federal criou, além do PROÁLCOOL, o Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Carburantes (PRO-ÓLEO). Neste, previa-se a regulamentação de uma mistura de 30% de óleo vegetal ou derivado no óleo diesel e uma substituição integral em longo prazo. Foi proposta a transesterificação ou alcoólise de diversos óleos ou gorduras oriundos da atividade agrícola e do setor extrativista, resultando nas primeiras patentes brasileiras sobre os processos de transesterificação. No entanto, com a queda do preço do petróleo, este foi abandonado em 1986, mas, mesmo após o fim do PRO-ÓLEO, as pesquisas em biodiesel continuaram sendo realizadas por pesquisadores brasileiros (COSTA *et al.*, 2012; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

2.2. Produção de Biodiesel

A utilização direta de óleos vegetais e as suas misturas como combustível em motores a diesel foi considerado insatisfatório e impraticável, principalmente devido à elevada viscosidade, a composição de ácidos, e teor de ácidos graxos livres de tais óleos, bem

como a formação de goma devida à oxidação e polimerização durante o armazenamento e combustão (ARANSIOLA *et al.*, 2014).

Assim, visando reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, diferentes alternativas têm sido consideradas, tais como diluição, microemulsão com metanol ou etanol, craqueamento catalítico e reação de transesterificação com etanol ou metanol. Entre essas alternativas, a transesterificação tem se apresentado como a melhor opção, visto que o processo é relativamente simples promovendo a obtenção de um combustível, denominado biodiesel, cujas propriedades são similares às do óleo diesel (TAPANES 2013, PAULA *et al.*, 2011)

O biodiesel é definido pela resolução nº 45 de 2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) como sendo um combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal.

O método de obtenção do biodiesel mais comum é através da reação de transesterificação que consiste na reação química de triglicerídeos com álcoois (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (ácido, básico ou enzimático), resultando na substituição do grupo éster do glicerol pelo grupo carbônico proveniente do etanol ou metanol (FACCINI *et al.*, 2008, BEATRIZ *et al.*, 2011; KNOTHE, 2010). A reação de transesterificação é estabelecida principalmente utilizando-se catalisadores ácidos ou básicos. Esta ocorre de maneira mais rápida na presença de um catalisador alcalino que na presença da mesma quantidade de um catalisador ácido, assim os catalisadores básicos, principalmente soda cáustica ou outras bases fortes, tornaram-se dominantes devido aos seus baixos custos e por serem menos agressivos aos equipamentos, apresentando menores problemas relacionados à corrosão (FERRARI *et al.*, 2005).

A síntese do biodiesel também pode ser realizada por catálise heterogênea. Tal estratégia oferece vantagens técnicas e ambientais em relação à catálise homogênea, pois facilita a purificação dos monoésteres alquílicos, permite a reciclagem do catalisador sólido ao longo de sua vida útil e minimiza a geração de efluentes (GAMA *et al.*, 2010). Além disso, facilita consideravelmente a recuperação e a purificação da glicerina. Vários sólidos têm sido propostos como catalisadores em potencial para a síntese do biodiesel. O desempenho destes materiais como catalisadores está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (CORDEIRO *et al.*, 2011).

2.3. Contaminantes

A maior parte do biodiesel produzido atualmente deriva de óleo de soja e metanol na presença de catalisador alcalino. Após a reação de transesterificação deve-se ser realizada a etapa de separação da glicerina formada como subproduto. Nesta etapa a glicerina arrasta também a maior parte do sabão, do catalisador e do metanol residual. Porém, os ésteres formados continuam ainda contaminados com os triglicerídeos que não reagiram, metanol, catalisador, sabão, mono e diacilglicerídeos, glicerina e água. Estes contaminantes mesmo a nível de resíduos podem provocar a diminuição da qualidade do biodiesel (PICCIN *et al.*, 2015).

Altas concentrações de glicerina acarretam problemas de estocagem, bem como entupimento dos bicos injetores e emissões de aldeídos presentes nos gases da combustão do biodiesel. A presença de elementos como o Na ou K, que frequentemente resultam do processo de catálise básica, pode propiciar a formação de sabões insolúveis, que causam deterioração do motor e também a formação de depósitos nos filtros dos veículos. Ca e Mg normalmente, são oriundos da matéria-prima ou da água empregada na lavagem do biodiesel na etapa de purificação. P e S podem estar presentes no biodiesel porque são extraídos, juntamente com os óleos vegetais, na forma de fosfolipídios e glucosinatos. A presença destes elementos no biodiesel pode reduzir a eficiência dos catalisadores veiculares, já que estes atuam como potenciais envenenadores de catalisadores (QUADROS *et al.*, 2011; PAULA *et al.*, 2011).

A água, além de interferir na acidez dos ésteres por motivar a sua hidrólise sob condições não ideais de estocagem, também está associada à proliferação de micro-organismos, corrosão em tanques de estocagem com deposição de sedimentos (LÔBO *et al.*, 2009; ARANSIOLA *et al.*, 2014). Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que podem prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio (LÔBO *et al.*, 2009).

A ANP estabelece normas que regulam o limite máximo de cada contaminante para que o biodiesel esteja dentro dos padrões de qualidade. As especificações estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1. Especificação do biodiesel de acordo com Resolução ANP nº 45/2014

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas com anotação da temperatura de ensaio
Massa específica a 20 ° C	kg/m ³	850-900
Viscosidade Cinemática a 40 °C	mm ² /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, mín	% 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
Fósforo, máx.	mg/kg	10
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx.	-	1
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02
Glicerol total, máx.	% massa	0,25
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20
Índice de Iodo	g/100g	Anotar
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín.	h	8

2.4. Importância da Purificação

O principal motivo de purificação do biodiesel é a remoção de glicerol livre, sabão, excesso de álcool e catalisador residual. A eliminação dessas impurezas faz-se necessária para que o combustível satisfaça as normas nacionais estabelecidas e garanta seu maior desempenho além de evitar possíveis danos aos motores. Dentre os processos de purificação a lavagem por via úmida que mesmo apresentando muitas desvantagens é o mais

utilizado nas indústrias, devido à carência de alternativas eficientes e 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. Uma das principais desvantagens é o aumento no tempo de produção e o grande volume de efluentes gerados, já que são necessários em média 3 litros de água para cada litro de biodiesel (ATADASHI *et al.*, 2011).

Um método alternativo é a lavagem a seco utilizando adsorventes de baixo custo. Alguns adsorventes já foram empregados, tais como: Amberlite, Purolite, derivados de celulósicos, Magnesol, carvão ativado, fibra ativada e argila ativada (ATADASHI, 2015). Dentre esses, as argilas apresentam-se como materiais promissores, pois, associam grande disponibilidade a altas capacidades de remoção.

Faccini *et al.* (2008) utilizou adsorventes comerciais (Magnesol[®], Amberlite BD10 DRY[®], Purolite PD 206[®] e sílica) para purificação de biodiesel metílico, obtido a partir de óleo de soja com metanol na presença de KOH. E comparou com o método de purificação por via úmida. Os estudos mostraram que o Magnesol[®] a 1% e a sílica a 2%, apresentaram melhores resultados e foram eficientes na eliminação de impurezas, deixando o biodiesel dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.

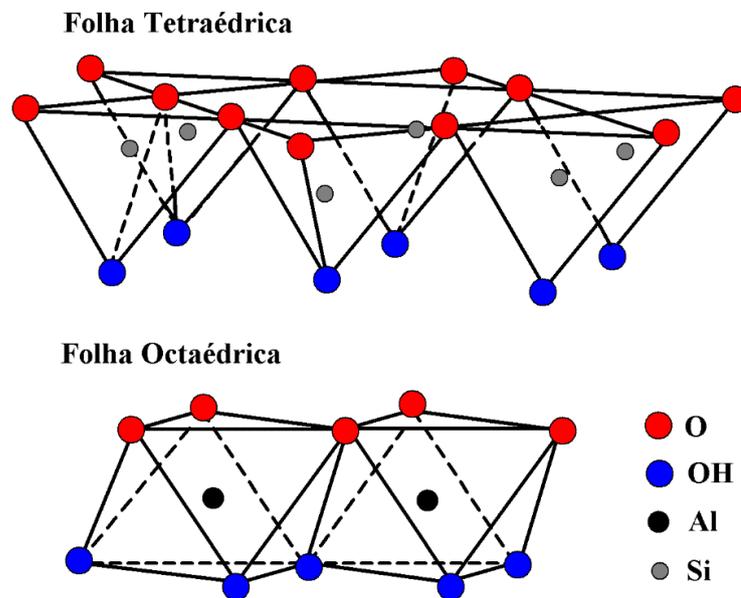
Paula *et al.* (2011) utilizou como adsorventes bauxita e atapulgita ativadas e bentonita *in natura*, em proporção de 3% m/v, com tempo de contato de 1 h na purificação de biodiesel obtido a partir da reação entre um óleo utilizado em frituras e metanol na presença de KOH. Nos ensaios de purificação foi observado que a bauxita se destacou na remoção de glicerina livre e todos os adsorventes na remoção de sabão, principalmente a bentonita. O estudo demonstrou que a lavagem a seco é eficiente e promissora, pois diminuiu significativamente o emprego de água na purificação do biodiesel.

2.5. Argilas

Argila pode ser definida como um material natural, terroso, de granulação fina que na maioria das vezes, quando em contato com água adquire uma certa plasticidade. Quimicamente, são constituídas essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. (SANTOS, 1975)

As argilas possuem uma estrutura formada por lamelas cristalinas nanométricas quase 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, formando as lamelas: 1:1 na qual apenas uma folha tetraédrica está ligada a uma folha octaédrica; e 2:1 na qual uma folha octaédrica está ensanduichada no meio de duas folhas tetraédricas. A Figura 3 mostra um diagrama esquemático das folhas tetraédricas e octaédricas das argilas. (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2008)

Figura 3. Representação esquemática de uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica



Fonte: Próprio autor

As folhas tetraédricas são formadas por tetraedros de Si–O com cantos compartilhados, cada tetraedro compartilha três de seus cantos com três tetraedros vizinhos, resultando em uma fórmula estrutural de $(\text{Si}_2 \text{O}_5)_n$. Da mesma forma, as folhas octaédricas são compostas por cátions Al^{3+} ligados a ânions O^{2-} e OH^- , resultando em uma fórmula química efetiva de $\text{AlO}(\text{OH})_2$. (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2008).

2.6. Argilas Organofílicas

As argilas organofílicas são obtidas através da troca iônica dos cátions interlamelares por cátions orgânicos, principalmente tensoativos quaternários de amônio (TEIXEIRA NETO e TEIXEIRA NETO, 2008). Os grupos das argilas esmectitas, possuem alta capacidade de troca catiônica o facilita a organofilização. A montmorilonita tem uma carga negativa na superfície que pode sofrer substituição isomórfica. As substituições podem ser do Si^{4+} pelo Al^{3+} na camada tetraédricas, do Al^{3+} pelo Mg^{2+} ou do Mg^{2+} pelo Li^+ na camada octaédrica. O excesso de cargas negativas resultante é compensado por cátions interlamelares hidratados alcalinos, Na^+ , K^+ , ou alcalinos terrosos Ca^{2+} e Mg^{2+} (SILVA *et al.*, 2007; LOPES *et al.*, 2011)

No cátion amônio (NH_4^+) os hidrogênios podem ser trocados total ou parcialmente por grupos orgânicos, que são os compostos quaternários de amônio. Esses cátions substituem o sódio da montmorilonita sódicas, produzindo compostos estáveis. A substituição do cátion Na^+ pelo cátion quaternário de amônio altera o valor da distância interplanar basal (COELHO *et al.*, 2007).

Há trabalhos na literatura que relatam a utilização de argilas organofílicas como removedoras de contaminantes orgânicos.

Stofela (2014) utilizou uma argila organofílica Sptrogel na adsorção de compostos BTEX. O estudo foi realizado avaliando testes de hidratação e expansão em meio orgânico, estudo do efeito do pH, avaliação do potencial de remoção e estudo cinético. A argila apresentou uma eficiência de remoção 95%, 89% e 96% para o benzeno, tolueno e xileno. Os ensaios cinéticos revelaram que o processo de adsorção é rápido e atinge o equilíbrio em 120 minutos.

Schwanke *et al* (2011) avaliou a capacidade de remoção de fenol em argilas organofílicas modificadas com 1,2,4 e 8 g de surfactante. A baixa área específica dos materiais (BET) indicou a presença do surfactante no interior dos poros da argila. Nos ensaios de remoção foi utilizado 1 grama de material adsorvente para 50 mL de adsorvato, o ensaio foi realizado a 25°C e o tempo de contato foi de 2 horas. O estudo revelou que a argila modificada com 4 g de surfactante obteve 74,18% de remoção, evidenciando que as argilas organofílicas tem forte afinidade por compostos orgânicos.

Na literatura não foram encontrados relatos de utilização de argilas organofílicas na purificação a seco de biodiesel, entretanto como vários trabalhos demonstram que após o processo de organofilização a capacidade adsortiva das argilas frente a contaminantes

orgânicos é melhorada, acredita-se que as mesmas serão eficientes na purificação do biodiesel.

Objetivos

3. OBJETIVOS

3.1. Geral

Este trabalho tem por objetivo principal modificar uma argila natural maranhense a partir de tratamento sódico, com sal quaternário brometo de cetiltrimetilamônio, avaliar a sua potencialidade na purificação a seco do Biodiesel bruto e comparar com o método de purificação usual (lavagem ácida).

3.2. Específicos

- ✓ Preparar argilas organofílicas a partir do tratamento sódico do material *in natura*;
- ✓ Caracterizar os materiais (argila *in natura* e organofílica) por análise de Difração de Raios X, Infravermelho, Inchamento de Foster, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Termogravimétrica, Área superficial e Diâmetro de poros;
- ✓ Aplicar as argilas (*in natura* e modificada) no biodiesel bruto e caracterizá-lo quanto ao índice de acidez, teor de sabão, teor de água, viscosidade cinemática e densidade;
 - ✓ Estabelecer e otimizar os parâmetros que influenciam na adsorção (tempo de contato e dosagem do adsorvente);
- ✓ Comparar o método tradicional de purificação do biodiesel (lavagem ácida) com aquele empregando as argilas como adsorventes;
- ✓ Comparar a eficiência do material proposto com uma bentonita comercial.

Parte Experimental

4. PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção serão descritos os procedimentos, bem como os materiais, reagentes e equipamentos utilizados na execução deste trabalho.

4.1. Materiais e Regentes

A argila utilizada neste trabalho é proveniente do município de Barra do Corda no estado do Maranhão (Latitude = 0,5° 30' 12" e Longitude = 45° 15' 53") (FIGUEIREDO, 2010). Neste trabalho foi denominada de AN a argila *in natura*, AHS a argila homoiônica (após tratamento sódico) e AM a argila organofílica. Para tratamento sódico empregou-se o Carbonato de sódio fornecido pela empresa ISOFAR com 99% de pureza.

Para obtenção da argila organofílica empregou-se o sal quaternário Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), fornecido pela empresa ISOFAR com 98% de pureza. O biodiesel empregado neste estudo foi obtido experimentalmente, utilizando óleo de soja comercial adquirido e comércio local.

Todos os reagentes empregados neste estudo foram de natureza analítica

4.2. Métodos

4.2.1. Preparo do Adsorvente

Inicialmente o material passou por um processo manual de limpeza, onde se retirou os restos de matéria orgânica como raízes, galhos e folhas. Posteriormente a amostra passou por lavagem com água destilada, visando a retirada de impurezas solúveis, secagem em estufa por 24 horas a 110°C e por fim destorroamento com auxílio de ferramentas adequadas. Em seguida peneirou-se o material em sistema composto por um conjunto de peneiras, visando obter a faixa granulométrica desejada ($x < 75 \mu\text{m}$).

4.2.2. Obtenção da argila homoiônica sódica

Visando facilitar a modificação com o sal quaternário CTAB a argila passou inicialmente por tratamento sódico, segundo a metodologia citada por CAVALCANTI *et al.*, 2009.

No tratamento sódico utilizou-se uma solução de Na_2CO_3 25% mv^{-1} em 200mL de água deionizada para 50g de argila *in natura*. A reação se processou sob agitação constante

durante 3 horas a uma temperatura de 45°C. Decorrido o tempo de contato, a mistura foi filtrada a vácuo e a argila homoiônica seca em estufa por 24 horas a uma temperatura de 100°C, sendo macerada e peneirada ($x < 75 \mu\text{m}$) após o processo de secagem. Em seguida, a argila homoiônica sódica foi utilizada para obtenção da argila organofílica, tendo em vista que a substituição dos cátions trocáveis da argila pelo sódio, facilitaria o processo de organofilização.

4.2.3. Determinação da capacidade de troca catiônica

A capacidade de troca de cátions (CTC) de argilas representa a quantidade de cátions permutáveis presentes na superfície do material. A CTC foi determinada de acordo com o método descrito por Mehlich, 1948. Empregou-se a técnica do cloreto de bário tamponado pela trietanolamina-BaCl₂-TEA. 1g de argila foi pesado e transferido para um erlenmeyer, em seguida adicionou-se 40 mL tampão 1:1 (BaCl₂:TEA). A mistura permaneceu sob agitação constante durante 16 horas, a seguir a amostra foi lavada e centrifugada, o sobrenadante foi descartado e em seguida adicionou-se 20 mL de solução MgSO₄ · 7 H₂O 0,025 mol/L, a mistura foi agitada por 2 horas. A 5 mL do extrato final foi adicionado 0,5 mL da solução tampão NH₄OH/NH₄Cl pH=10 com 2 gotas do indicador negro de eriocromo T, então a solução final foi titulada com Na₂EDTA 0,01 mol/L até o ponto de viragem de violeta para azul. O mesmo procedimento foi feito para o branco. Para o cálculo da CTC:

$$CTC = 8(Vb - Va) \frac{meq}{100g} \text{Equação 1}$$

Onde Vb representa o volume gasto de Na₂EDTA gasto para titulação do branco, Va representa o volume de Na₂EDTA gasto para titulação da amostra. O volume final dever ser multiplicado por 8, devido ao fator de diluição da amostra, pois utilizou-se uma alíquota de 5 mL, de uma solução inicial de 40 mL.

4.2.4. Modificação Química do Adsorvente

As argilas organofílicas podem ser preparadas a partir da substituição dos cátions alocados entre as camadas tetraédricas e octaédricas das argilas *in natura* por cátions

orgânicos, como os quaternários de amônio. O tratamento com o sal quaternário Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi realizado com a argila homoiônica sódica, a concentração de sal utilizada foi o equivalente à 100% da CTC do material. A mistura permaneceu sob agitação constante, com temperatura ambiente durante 3 horas. Decorrido o tempo de contato, a mistura foi filtrada a vácuo e a argila organofílica seca em estufa à 90°C durante 48 horas. O cálculo da massa de CTAB a ser utilizada foi feito segundo a equação:

$$m_{sal} = m_a \cdot CTC \cdot f \cdot MM_{sal} \text{Equação 2}$$

Onde m_{sal} representa a massa em gramas de CTAB a ser utilizada na modificação da argila, m_a representa a massa em gramas da argila a ser modificada, CTC representa a Capacidade de Troca de Cátions da argila, f é o fator correspondente à CTC e MM_{sal} representa a massa molecular do sal dada em $g \cdot mol^{-1}$.

4.2.5. Caracterização físico-química do adsorvente

4.2.5.1. Difração de Raios X

A Difração de raios X é a técnica que fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes presentes em uma argila, além disso é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil, tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente. Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência de raios X sobre uma amostra compactada sob a forma de pó, compactado sob suporte. Empregou-se um difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advance, com radiação de $K\alpha$ de λ 0,015405 nm, produzida por tubo de cobre, 40 kv e 40 mA, com amplitude de varredura igual a 2θ por minuto ($0,04^\circ \text{ s}^{-1}$) percorrido de 3° a 90° .

4.2.5.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Na caracterização por infravermelho empregou-se a técnica de pastilha (disco prensado) de KBr. Uma pequena quantidade da amostra foi misturada com cerca de 100,0 mg de KBr previamente seco e pulverizado, a mistura foi então prensada sob pressão de 10 a 15 kPsi até obtenção de um disco transparente, que foi levado a um espectrômetro Shimadzu,

modelo IRPrestige-21, com transformada de Fourier que permite a obtenção do espectro de absorção de determinados grupos funcionais na faixa compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} .

4.2.5.3. *Análise Termogravimétrica*

A Termogravimetria (TGA) avalia a decomposição de compostos orgânicos em função da temperatura e ainda permite identificar as etapas de desidratação e decomposição de matérias presentes em argilas. Essa análise pode ser útil tanto para identificação de fases quanto para a sua quantificação. A análise é feita com o aquecimento da amostra em um forno preciso com monitoramento das mudanças em função da programação, normalmente da temperatura. 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 aparelho da TA Instruments modelo SDT Q600, empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 850 $^{\circ}\text{C}$ e uma vazão de ar sintético de 25 mL min^{-1} .

4.2.5.4. *Área Superficial e Diâmetro dos Poros*

A área superficial e diâmetro médio dos poros das amostras das argilas *in natura* e modificadas foram determinados respectivamente, pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BRUNAUER *et al.*, 1938; BARRET *et al.*, 1951). As medidas foram realizadas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 $^{\circ}\text{C}$) em um equipamento da Micromeritics (Gemini VII). As amostras, AN e AHS, foram aquecidas à 300 $^{\circ}\text{C}$ e a amostra AM foi aquecida a 110 $^{\circ}\text{C}$ por 4 h para eliminar água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, as amostras foram transferidas para a unidade de adsorção, onde o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra a pressões relativas (p/p_0) variadas.

4.2.5.5. *Inchamento de Foster*

O teste de inchamento de Foster permite avaliar a afinidade do material obtido com diversos tipos de solventes, apolares e polares. Consiste em adicionar determinada massa do sólido a uma proveta e completar com os solventes a serem estudados. Avalia-se o

inchamento (expansão) do material, caracterizado como afinidade entre o sólido e o solvente testado.

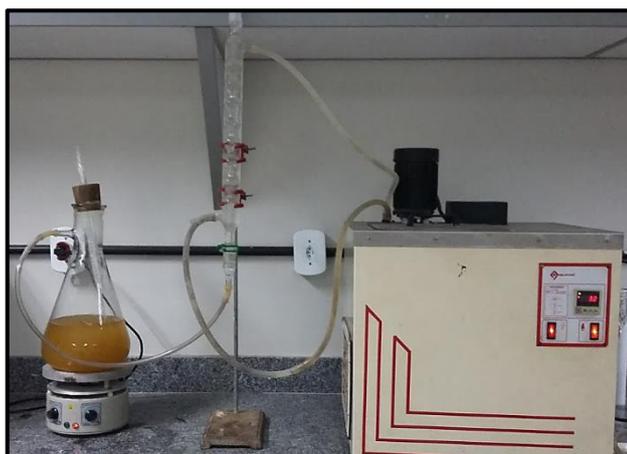
4.2.5.6. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Análise de Energia Dispersiva de Raios X*

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) permite obter informações estruturais e químicas de diversas amostras através de imagens de alta ampliação. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da Phenom, modelo Pro-X. As amostras para análise foram depositadas em um pedaço de fita de carbono colado no porta-amostra e fixada com nitrogênio.

4.2.6. **Obtenção do Biodiesel de soja**

A reação de transesterificação foi realizada em reator adaptado representado na Figura 4, a uma temperatura de 55°C durante 90 min, utilizando óleo comercial, previamente seco a 105°C em estufa por 2 horas. Em seguida adicionou-se ao reator uma solução alcoólica (metanol) de catalisador (KOH). Para o biodiesel metílico de soja utilizou-se as seguintes proporções: 100 g de óleo de soja refinado, 1,5 g de catalisador e 35 mL de álcool. Ao fim da reação a fase rica em ésteres foi separada da fase rica em glicerina por decantação. Separadas as fases, a mistura de ésteres foi purificada pelo método tradicional (lavagem com água) e pela lavagem a seco, empregando as argilas como adsorventes.

Figura 4. Sistema empregado na produção do biodiesel de soja



Fonte: Próprio autor

4.2.7. Purificação do Biodiesel

A purificação do Biodiesel foi feita empregando-se a lavagem tradicional e a lavagem a seco.

4.2.7.1. *Lavagem tradicional*

O biodiesel bruto foi lavado inicialmente com uma solução de HCl 0,5% na proporção 2:1 (biodiesel: HCl) e posteriormente com água destilada até pH neutro. A mistura permaneceu em repouso por 20 min e após esta etapa, a fase aquosa foi separada da fase rica em ésteres, que foi seca em estufa a 105° C durante 4 horas

4.2.7.2. *Lavagem a seco*

Na lavagem a seco foram empregadas as argilas como adsorventes, todos os ensaios foram feitos em duplicata.

4.2.7.2.1. *Ensaio cinéticos*

Os ensaios cinéticos têm a finalidade de avaliar o comportamento do processo de adsorção em decorrência do tempo de contato. 250 mg do adsorvente foi colocado em contato com 50 mL de biodiesel bruto sob agitação constante (150 rpm). Variou-se o tempo de contato de 5, 15, 30, 120 e 180 minutos. Após o Tempo de contato, o adsorvente foi separado por filtração, e a amostra de biodiesel caracterizada em função do índice de acidez e teor de sabão.

4.2.7.2.2. *Dosagem de adsorvente*

Nos ensaios de dosagem investigou-se a influência da variação da massa de adsorvente no processo de adsorção. A argila foi posta em contato com 50 mL de biodiesel, a 25°C sob agitação constante durante o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio. Variou-se a massa da argila de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 g·L⁻¹. Decorrido o tempo de contato, o adsorvente foi separado por filtração, e as amostras de biodiesel foram caracterizadas em função do índice de acidez e teor de sabão.

4.2.8. Caracterização do Biodiesel de Soja

4.2.8.1. Teor de Sabão

Na produção de biodiesel empregando catalisadores alcalinos normalmente produz-se uma pequena quantidade de sabão, definido como a quantidade de oleato de potássio formada pela reação entre o catalisador e os ácidos graxos livres, que ao final da reação de transesterificação tendem a se concentrar na fase rica em glicerina. Entretanto algum sabão e uma pequena quantidade de catalisador pode permanecer na fase de biodiesel. Como esse contaminante é responsável por vários problemas no motor, faz-se necessário conhecer a quantidade de sabão formado. O procedimento foi baseado no método Cc 17-19 da AOCS, onde 10g da amostra de biodiesel foram dissolvidos em 49 mL de acetona e 1 mL de água. Em seguida adicionou-se 1mL do indicador azul de bromofenol (0,4% em água). A seguir a mistura foi titulada HCl 0,01 mol·L⁻¹ até a mudança de coloração azul para amarelo. O cálculo foi feito segundo a equação 3.

$$TS = \frac{(Va-Vb) \cdot 320 \cdot C \cdot f}{m} \text{Equação 3}$$

Onde *TS* representa o teor de sabão, *Va* é o volume de HCl gasto na titulação da amostra, *Vb* é o volume de HCl gasto na titulação do branco, *C* é a concentração da solução de HCl, *f* é o fator de correção da solução e *m* é a massa de biodiesel utilizada.

4.2.8.2. Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado de acordo com a norma EN 14104, presente na resolução nº 45 da ANP, permite avaliar 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. 2g de biodiesel foram dissolvidas em 50 mL de isopropanol, acrescentaram-se duas gotas de fenolftaleína e a mistura foi titulada com solução de KOH 0,01 mol·L⁻¹ até a coloração rósea. Para o branco procedeu-se da mesma forma. O índice de acidez foi calculado segundo a equação 4.

$$IA = \frac{(A-B) \cdot 56,1 \cdot M \cdot f}{w} \text{Equação 4}$$

Onde IA representa o índice de acidez, A represente o volume de KOH gasto na titulação da amostra, B representa o volume de KOH gasto na titulação do branco, M é a concentração da solução, f representa o fator de correção da solução e w a massa de biodiesel utilizada.

4.2.8.3. *Teor de Éster*

A quantificação dos ésteres foi feita de acordo com a norma EN 14103, presente na resolução nº 45 da ANP. Foi utilizado um cromatógrafo a gás modelo Shimadzu GC-2010, com um detector de ionização em chama (CG-DIC), equipado com um injetor dedivisão 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, com os seguintes parâmetros: 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. Utilizou-se como padrão interno Heptadecanoato de Metila.

4.2.8.4. *Estabilidade Oxidativa*

A estabilidade oxidativa do biodiesel foi determinada de acordo com a norma EN14112 presente na resolução nº45 da ANP em um Biodiesel Rancimat – 873 da Metrohm, com temperatura constante de 110°C, fluxo de ar de 9L/h. Três gramas da amostra são submetidos a aquecimento de 110°C, mediante a produção de compostos voláteis dissolvidos em água, detectados através da mudança de condutividade graças a eletrodos imersos é possível determinar a estabilidade oxidativa do biodiesel.

4.2.8.5. *Viscosidade Cinemática*

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo como método NBR 10441, presente na resolução nº 45 da ANP. O resultado foi obtido aplicando-se o produto do tempo que o líquido leva para escoar por gravidade em um capilar de um viscosímetro a 40°C, dado em segundos, pela constante de calibração desse capilar.

4.2.8.6. *Teor de Água*

Para determinação do teor de água, utilizou o método ASTM D 6304, presente na resolução nº 45 da ANP, utilizando um titulador coulométrico Karl Fischer, modelo Coulometer KF 831 da Metrohm onde se injeta uma alíquota de biodiesel na solução catódica e o iodo é gerado coulométricamente na solução anódica. Quando toda a água é consumida na reação o excesso de iodo é detectado e a titulação finalizada indicando o teor de água na alíquota.

4.2.8.7. *Glicerol Livre*

As análises foram realizadas em um Cromatógrafo Líquido com Detector de Índice de Refração (HPLC-RID-10A) da SHIMADZU, equipado com uma coluna AMINEX HPX-87H (300mm x 7,8mm), da BIO-RAD, fluxo da fase móvel de 0,8mL/min e temperatura do forno de 45°C. A fase móvel foi composta de acetonitrila: água (acidificada com solução de 0,005M de ácido sulfúrico), modo isocrático (40:60) e quantidade de amostra injetada de 20µL. A identificação do glicerol foi realizada através da comparação dos tempos de retenção do padrão e do glicerol presente nas amostras de biodiesel.

4.2.8.8. *Massa Específica*

A massa específica foi determinada a 20°C segundo o método NBR 14065 da resolução nº 45 da ANP, utilizando um densímetro digital da marca Anton Paar, modelo DMA 4500. O densímetro digital é constituído de um tubo de amostra oscilante em forma de U e um sistema para excitação eletrônica, frequência contínua e visor. O analisador fornece medidas precisas da temperatura da amostra durante a medição e controla a temperatura da mesma.

Resultados e Discussão

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Adsorvente

5.1.1. Composição da argila *in natura*

A composição química da argila *in natura* está disposta na tabela 2. É possível observar que o material apresenta elevados teores de óxido de silício e alumínio. Isso pode estar relacionado à presença de minerais silicatados como a caulinita e a moscovita, que apresentam como óxidos principais SiO_2 e Al_2O_3 . Os elevados teores de SiO_2 também estão relacionados aos teores de silte presente no material, isso é perfeitamente esperado, tendo em vista que frações menores que $75 \mu\text{m}$ apresentam partículas finas de quartzo. Os altos teores de K_2O podem indicar a presença de argilominerais como moscovita e illita, na argila.

Tabela 2. Composição Química da argila *in natura*

Amostra	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	TiO_2	ZrO_2
AN	62,14%	17,97%	7,14%	1,34%	0,85%	7,55%	0,66%	1,60%	0,17%

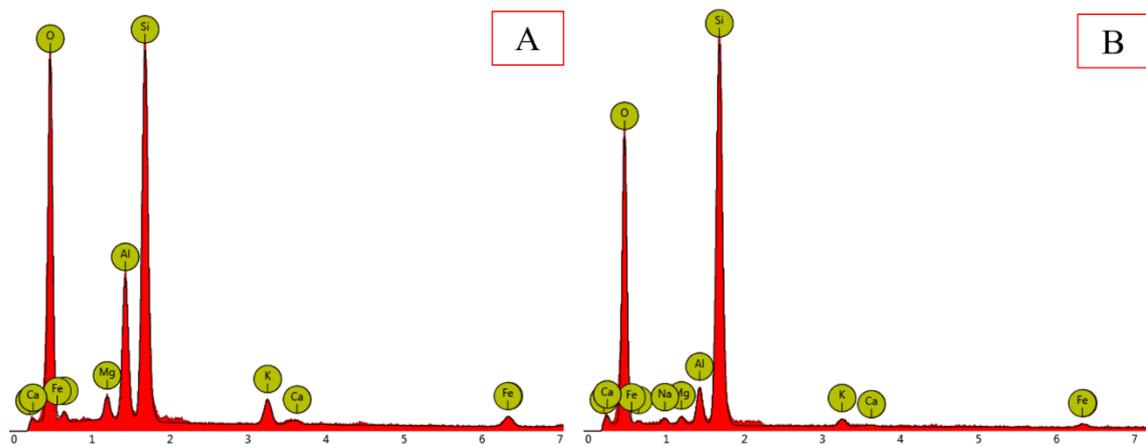
Fonte: Figueiredo 2010

Os baixos teores de Ca_2O , MgO e Na_2O indicam que o Ca, o Mg e o Na estão presentes na estrutura da argila apenas como cátions trocáveis.

5.1.2. Análise de Energia Dispersiva de Raios -X

A análise química da argila *in natura* revelou que esse material possui em sua estrutura cátions trocáveis, que podem ser substituídos por outros visando a alteração de algumas propriedades, como aumento da distância interplanar basal, ou hidrofobicidade do material. Esses cátions podem ser agrupados segundo uma série de facilidade de substituição ou troca, de modo geral, a sequência de facilidade da troca é na ordem: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}_2^+ > \text{Ca}_2^+ > \text{Sr}_2^+ > \text{Ba}_2^+ > \text{H}_3\text{O}^+$. Como a argila apresentou baixos teores de Na, como mostrado na Tabela 2, fez-se então o tratamento da mesma utilizando Na_2CO_3 . A Figura 5 mostra os resultados de Energia Dispersiva de Raios X.

Figura 5. Resultados Referentes às análises de Energia Dispersiva de Raios X das argilas in natura (A) e Homoiônica sódica (B)



Fonte: Próprio autor

É possível notar que após o tratamento, a raia referente ao sódio foi identificada em **B**, enquanto que em **A** essa raia não apareceu, o que indica que a concentração de sódio na argila *in natura* era muito baixa e após o tratamento a concentração de sódio aumentou. Isso também é evidenciado pela diminuição da intensidade das raias de Ca, K e Mg em **B**.

Na tabela abaixo estão dispostos os resultados em percentual atômico dos elementos constituintes das argilas antes e após o tratamento sódico.

Tabela 3. Percentuais atômicos dos elementos constituintes das argilas in natura e homoiônica sódica, obtidos através da Análise Dispersiva de Raios X (EDX)

Amostra	Si%	O%	Al%	Fe%	Mg%	Ca%	Na%	Fe%
AN	14,4	74,7	6,7	1,2	1,6	0,2	-	1,1
AHS	18,2	76,5	2,3	0,5	0,8	0,1	1,1	0,6

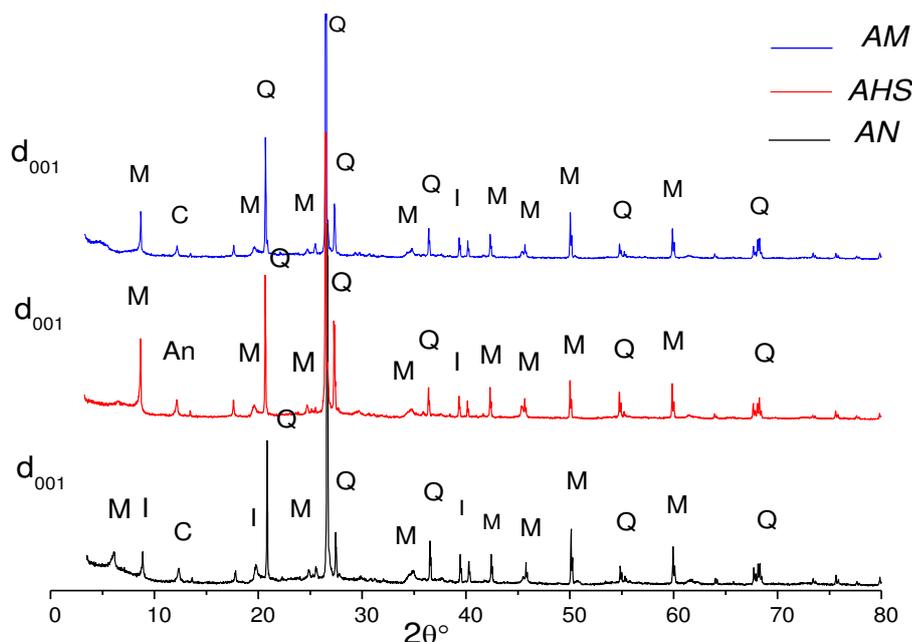
Fonte: Próprio autor

A Tabela 4 mostra a substituição da maioria dos cátions trocáveis presentes na estrutura da argila pelo sódio, tendo em vista a diminuição dos teores dos demais elementos após o tratamento sódico. A partir da comprovação da obtenção da argila sódica, fez-se então a modificação com a sal quaternário CTAB.

5.1.3. Difratomogramas de Raios X das argilas *in natura*, homoiônica sódica e modificada

A Figura 6 apresenta os difratogramas das argilas *in natura*, homoiônica sódica e organofílica, onde Q representa Quartzo, M Moscovita, C Caulinita, I Ilita e An Anortoclásio. Analisando a figura é possível comprovar as hipóteses levantadas a partir dos dados de composição química da argila *in natura*. A argila apresenta como principais constituintes os argilominerais moscovita, com quantidades significativas de quartzo, e alguns traços de caulinita e ilita.

Figura 6. Difratomogramas de Raios X das argilas *in natura*, homoiônica sódica e modificada com CTAB



Fonte: Próprio autor

Nota-se o aparecimento do mineral Anortoclásio (An) na AHS. Esse mineral pertence à família dos feldspatos alcalinos, sua fórmula química é $(\text{Na}, \text{K}) \cdot \text{AlSi}_3\text{O}_8$, que representa uma mistura sólida entre dois outros minerais, Ortoclásio (Or) de fórmula KAlSi_3O_8 e Albita (Al) de fórmula $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

A substituição dos cátions pelo sódio, possibilita que este metal passe a fazer parte da estrutura interna da argila como neutralizante das cargas geradas pelas organizações dos tetraedros de silício e alumínio, componentes principais das argilas. A partir da identificação do mineral Anortoclásio, comprova-se a inserção do sódio entre as camadas tetraédricas e octaédricas da argila.

O ângulo de difração antes dos 10° corresponde à distância interlamelar basal (d_{001}), que pode ser calculada pela lei de Bragg segundo a equação 5:

$$d = \lambda / 2 \cdot \text{sen } \theta \text{ Equação 5}$$

O aumento na distância basal (d_{001}) de argilas está relacionado com a inserção de cátions orgânicos na estrutura do material, substituindo assim os cátions trocáveis. Na Tabela 4 tem-se os ângulos de difração, bem como os espaçamentos basais dos materiais antes e após o processo de modificação.

Tabela 4. Ângulo de Difração e Distância Intermelar Basal (d_{001}) das argilas AN, AHS e AM

Amostra	Ângulo de Difração 2θ	Distância interlamelar basal (d_{001})
		nm
AN	6,14°	1,438
AHS	6,65°	1,328
AM	4,95°	1,781

Fonte: Próprio autor

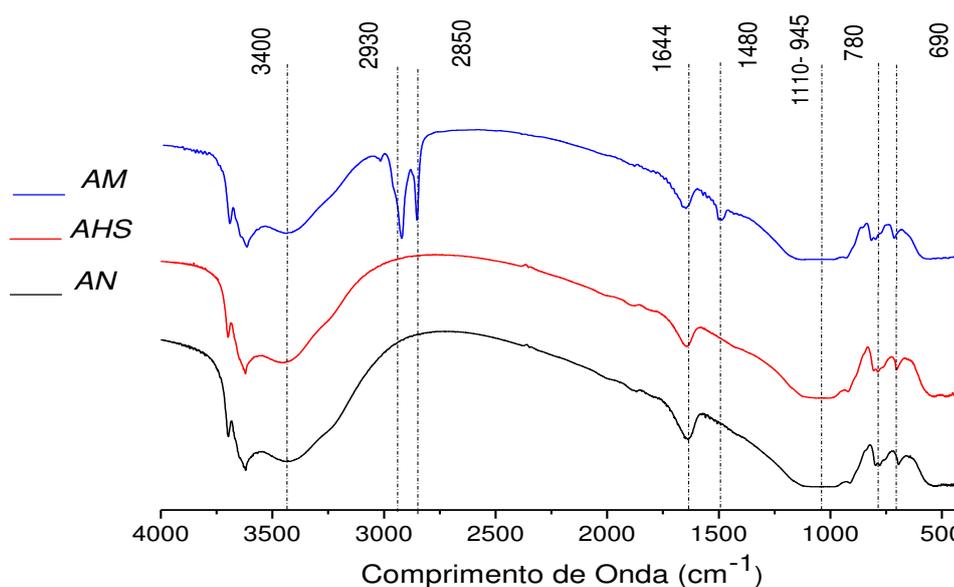
Após a modificação, a distância basal aumentou de 1,438 nm (AN) para 1,781 nm (AM). Esse aumento sugere a inserção das moléculas do sal quaternário após o processo de modificação, tendo em vista que essas moléculas por serem longas e apolares, e tenderem a se repelir, acabam ocupando um espaço maior do que aquele ocupado anteriormente pelos cátions trocáveis, aumentando o espaço entre as camadas tetraédricas e octaédricas da argila.

5.1.4. Espectros de Infravermelho das argilas in natura, homoiônica sódica e modificada

A avaliação dos grupos presentes nas argilas foi investigada através dos espectros de infravermelho apresentados na Figura 7. É possível verificar o aparecimento das bandas

em 2930 - 2850 cm^{-1} que são características das deformações axiais simétricas e assimétricas dos grupos CH_2 e CH_3 provenientes de cadeias de aminas, e pela deformação axial em 1480 cm^{-1} dos grupamentos C-C, o que confirma a inserção de moléculas orgânicas provenientes do sal quaternário CTAB na estrutura da argila.

Figura 7. Espectros de Infravermelho das argilas AN, AHS e AM



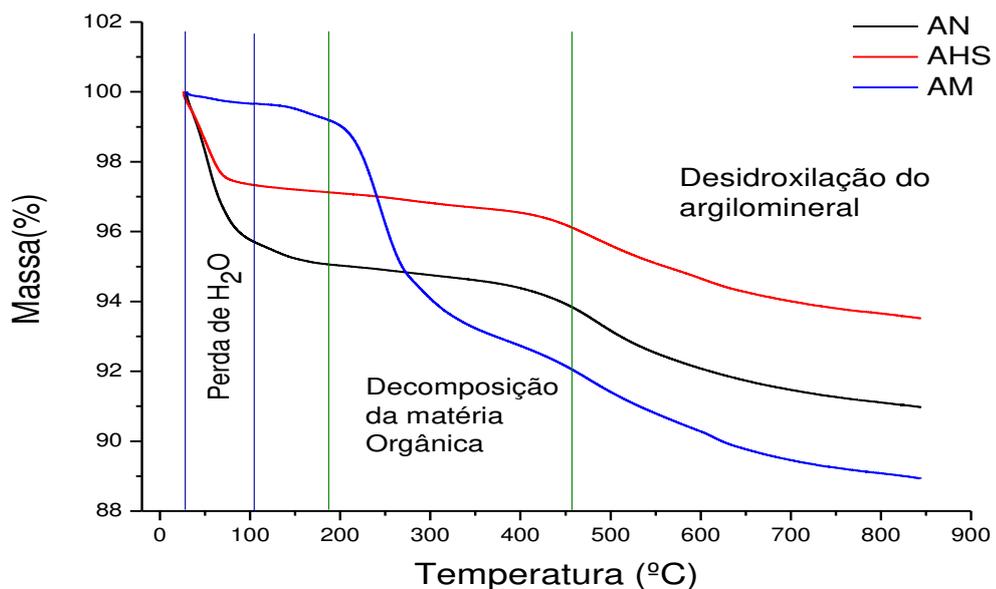
Fonte: Próprio autor

Nota-se na região compreendida entre 1110-945 cm^{-1} as vibrações de estiramento do grupamento Si-O aparecendo na forma de uma banda larga. Em 790 cm^{-1} nota-se o picocorrespondente às vibrações atribuídas ao grupo Al-OH. Em 3400 cm^{-1} tem-se a banda relativa ao grupo OH livre ou combinado, em 1644 cm^{-1} tem as vibrações relativas à H_2O adsorvida e em 690 cm^{-1} as vibrações são atribuídas ao grupo O-Al. Esses grupos são característicos dos argilominerais e permanecem mesmo após a modificação. É notório que mesmo após o tratamento sódico não há mudanças significativas em relação aos espectros da AN e AHS, isso ocorre porque as substituições isomórficas dos cátions trocáveis pelo sódio, uma vez que esses átomos possuem tamanhos similares, não causam elevada distorção entre as folhas tetraédricas e octaédricas do material, a ponto de serem detectadas pela técnica de FTIR.

5.1.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 8 ilustra as curvas de TG das argilas *in natura*, homoiônica sódica e organofílica, onde nota-se a perda de massa em função da temperatura. É possível verificar que a primeira faixa de decomposição térmica está compreendida entre 30° e 105°C e representa a perda de água livre que volatiliza em baixas temperaturas. As argilas *in natura* e homoiônica sódica apresentaram, respectivamente, perda de 5% e 3% em massa nesta primeira faixa.

Figura 8. Curvas Termogravimétricas das argilas AN, AHS e AM



Fonte: Próprio autor

Na segunda faixa de decomposição compreendida entre 190° e 455° C observa-se uma perda de massa significativa da argila modificada, cerca de 8%, referente à perda da matéria orgânica, representada pelo sal quaternário de amônio, valor mais acentuado quando se compara com as argilas ANe AHS, que tiveram apenas perda de 1% em massa. A partir de 455° observa-se nos três casos perdas de massa referente à desidroxilação do argilomineral, com 3% para as argilas *in natura* e homoiônica sódica e 4% para argila organofílica. No total a

perda da argila *in natura* foi de 9% em massa, da argila homoiônica sódica 7% em massa e da argila organofílica 12% em massa.

5.1.6. Área Superficial e Diâmetro de Poros

Os resultados de área superficial calculados pelo método de BET, bem como os valores de diâmetro médio de poros calculados pelo método BJH estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5. Área Superficial e Diâmetro dos poros das argilas AN, AHS e AM

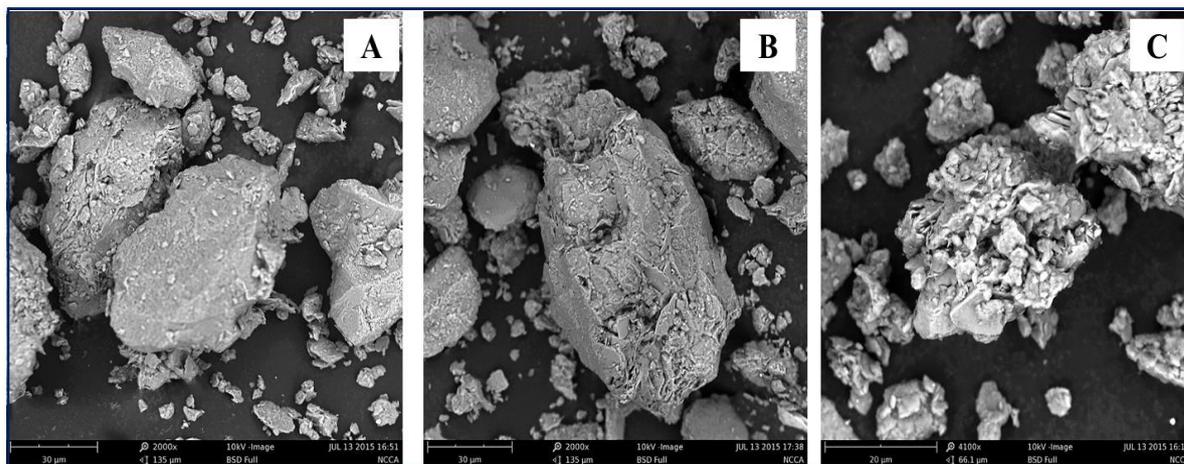
Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Diâmetro dos poros (nm)
AN	47,301	8,935
AHS	25,701	8,748
AM	2,899	17,652

Observando a tabela nota-se que a área superficial da argila organofílica teve significativa diminuição quando comparada à argila *in natura*, este comportamento se deve à presença das moléculas do sal quaternário na região interlamelar da argila, inibindo a passagem de nitrogênio nos poros. O aumento do diâmetro dos poros na argila modificada quando comparada à argila *in natura* indica que o tratamento com o sal quaternário alterou o tamanho médio das partículas sugerindo a formação de aglomerados maiores.

5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite avaliar a morfologia dos materiais estudados. A Figuras 9 mostra as micrografias das argilas *in natura*(A), homoiônica sódica (B) e modificada (C). Analisando as imagens A e B é possível notar que os materiais apresentam certa irregularidade quanto ao tamanho das partículas com aglomerados mais compactados. Nota-se também que a argila após tratamento sódico não apresentou diferença quanto à sua morfologia quando comparada à argila *in natura*.

Figura 9. Micrografias das argilas AN (A), AHS (B) e AM (C) com aumento de 2000x



Fonte: Próprio autor

Analisando a imagem C, onde se tem os resultados referentes às micrografias da argila modificada (AM), nota-se que o material apresentou superfície mais porosa, apresentando espaços maiores em sua superfície quando comparado às argilas AN e AHS. Isso corrobora a afirmação de que foram inseridas cadeias carbônicas provenientes do sal quaternário CTAB entre as lamelas da argila.

Visando avaliar a hidrofobicidade do material obtido fez-se então os testes de capacidade de hidratação e inchamento de Foster representados nas Figuras 10 e 11.

5.1.8. Capacidade de hidratação e inchamento de Foster

Os ensaios de capacidade de hidratação mostraram que a argila *in natura*, Figura 10(A) sofre expansão devido às moléculas de água adsorvidas pelos cátions trocáveis presentes entre as camadas da argila. Entretanto essa adsorção é maior na argila homoiônica, como mostra a Figura 10 (B), isso porque os cátions sódio podem ter até 12 moléculas de água ligadas fracamente por ponte de hidrogênio (SANTOS,2012). Em relação à argila organofílica, Figura 10 (C), nota-se o comportamento contrário, tendo em vista que o caráter hidrofílico do material foi alterado em virtude da intercalação de moléculas orgânicas na estrutura do mesmo.

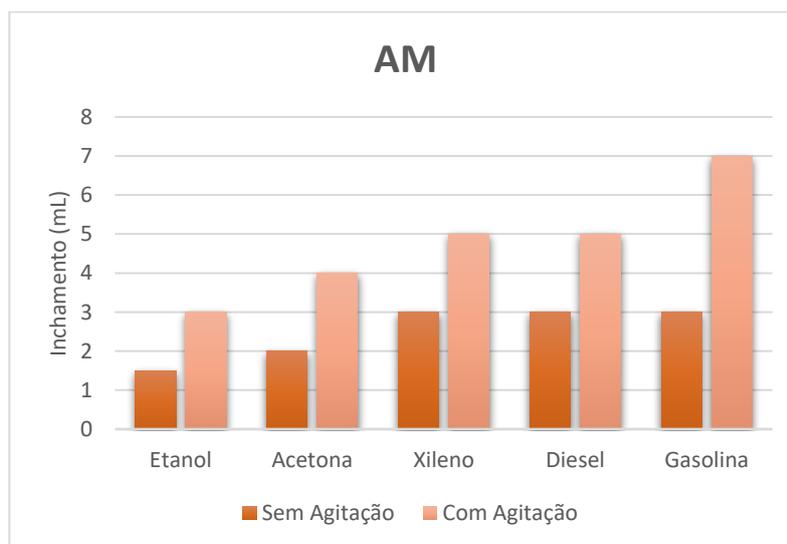
Figura 10. Comportamento em água das argilas AN (A), AHS (B) e AM (C)



Fonte: Próprio autor

O teste de capacidade de hidratação é apenas para ilustrar a mudança no comportamento do material após tratamento com o sal quaternário de amônio. Para avaliar a capacidade organofílica do material realizou-se o teste de inchamento de Foster, apresentado na Figura 11.

Figura 11. Teste de Inchamento de Foster para a argila organofílica (AM) variando a polaridade do solvente



Fonte: Próprio autor

Nota-se que a argila interage mais com solventes apolares, como o diesel e a gasolina, isto é perfeitamente esperado devido ao fato de que após a modificação o material passou de hidrofílico para organofílico, tendo maior afinidade por compostos apolares.

Para avaliar o teste de Inchamento de Foster utilizou-se os parâmetros listados na tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros adotados para avaliação do teste de Inchamento de Foster

Inchamento	Faixa
Não Inchamento	Menor ou igual a 2mL
Baixo	3 a 5 mL
Médio	5 a 6 mL
Alto	Maior que 6 mL

Fonte: Próprio autor

O maior inchamento observado foi para a gasolina, maior que 6 mL após agitação, isso se justifica pelo fato de a argila apresentar agora caráter organofílico. Obteve-se médio inchamento para o diesel e o xileno, entre 5 e 6 mL, e baixo inchamento, entre 3 e 5 mL para o etanol e a acetona, ambos após agitação. A agitação favorece a interação entre os solventes e a superfície da argila. Os valores de alto inchamento obtido para os solventes orgânicos confirmam, assim, o caráter organofílico do material obtido.

5.2. Obtenção do Biodiesel de Soja

O biodiesel foi produzido em reator adaptado com controle de temperatura, munido de agitação e acoplado a um condensador de refluxo, por rota metálica empregando-se KOH como catalisador. A monitoração da conversão dos ésteres foi feita através da técnica de cromatografia de camada delgada (CCD), uma análise qualitativa, rápida e confiável que permite identificar se a reação de transesterificação foi satisfatória. Utilizou-se sílica como fase estacionária e como fase móvel Hexano, Éter etílico e Ácido acético na proporção 8:2:0,2 mL.As manchas foram reveladas com vapor de iodo. A partir dos dados da CCD foram calculados os fatores de retenção (R_f) para a amostra de óleo e biodiesel. Na Tabela 7 estão dispostos alguns parâmetros de comparação entre o óleo de soja e o biodiesel obtido experimentalmente.

Tabela 7. Parâmetros de comparação entre o biodiesel bruto e o óleo de soja

Parâmetros	Óleo de Soja	Biodiesel bruto
<i>R_f</i>	0,6	0,8
Viscosidade Cinemática(mm ² /s)	32,1	3,82
Teor de Éster	-	99,5
Massa específica (Kg/m ³)	918,0	875,0

Fonte: Próprio autor

O valor de *R_f* calculado para o biodiesel bruto comprova a conversão dos triglicerídeos provenientes do óleo vegetal em ésteres de ácidos graxos (GERIS *et al*, 2007). A diminuição significativa das viscosidades cinemáticas, bem como a diminuição da massa específica também comprovam a obtenção do biodiesel após a reação entre o óleo de soja e o metóxido de potássio.

Comprovada a obtenção do biodiesel a partir do óleo de soja, partiu-se para os testes de purificação, onde foi empregada a lavagem tradicional (água) e a lavagem a seco, empregando as argilas como adsorventes.

5.3. Testes de Purificação

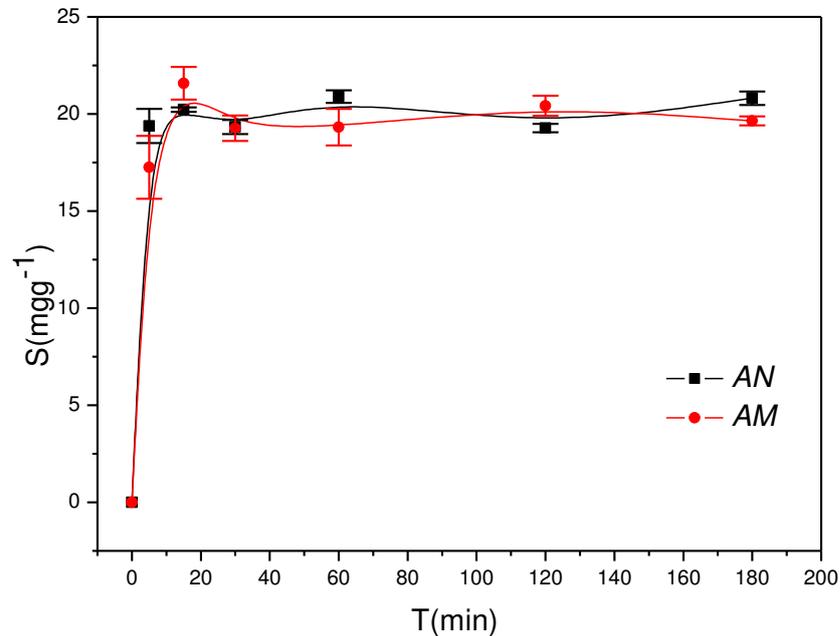
5.3.1. Cinética de adsorção

Cinética de adsorção é expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente. Os ensaios cinéticos permitem a identificação do tempo de equilíbrio em processos de adsorção. A Figura 12 mostra os ensaios cinéticos realizados em função da adsorção de sabão presente na biodiesel frente as argilas ANe AM. A quantidade adsorvida de sabão (*S*) foi calculada segundo a equação 6.

$$S = \frac{(TS_i - TS_f) \cdot V}{m} \text{Equação 6}$$

TS_i e *TS_f* representam a quantidade de sabão dada em mg/L antes e após o processo de purificação do biodiesel, *V* (L) é o volume de biodiesel empregado nos testes de adsorção e *m* é a massa em mg de adsorvente utilizado.

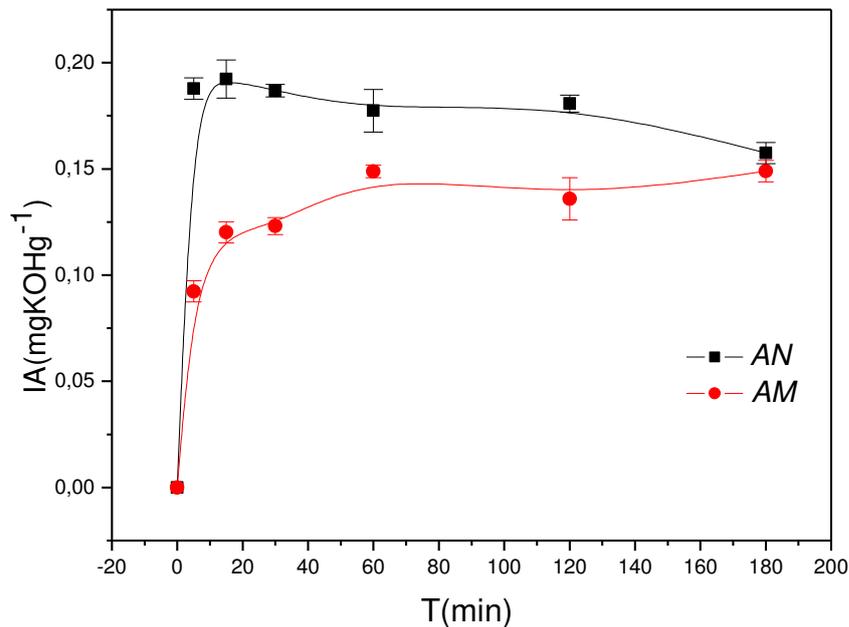
Figura 12. Ensaios Cinéticos de remoção de sabão em biodiesel aplicando as argilas AN e AM como adsorventes



Fonte: Próprio autor

É notório que no início ocorre uma adsorção rápida de sabão e que a velocidade da reação vai diminuindo à medida que a superfície do adsorvente fica saturada, até que se atinge o equilíbrio. Observa-se que em ambos os casos, o sistema atinge o equilíbrio em 60 minutos. As quantidades máximas adsorvidas foram de $20,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $19,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para a AN e AM respectivamente. O índice de acidez também foi monitorado nos ensaios cinéticos. Na figura 13 está representado a relação entre o tempo de contato da purificação e o índice de acidez do biodiesel.

Figura 13. Índice de Acidez do biodiesel referente aos estudos cinéticos empregando as argilas AN e AM como adsorventes



Fonte: Próprio autor

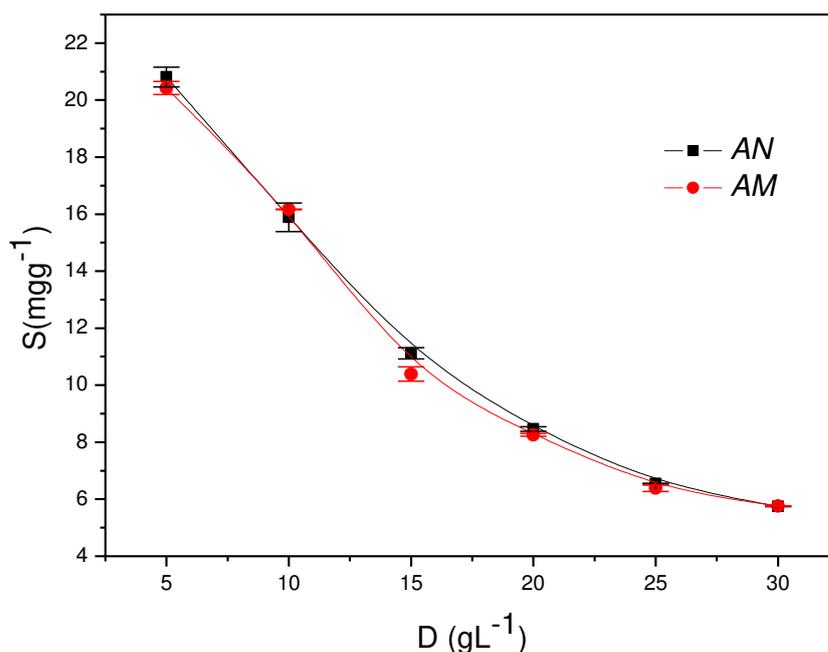
O índice de acidez do biodiesel está relacionado à presença de ácidos graxos livres após a reação de transesterificação, esses podem reagir com restos de catalisador formando produtos saponificados e, conseqüentemente, alterando a qualidade do biodiesel. O monitoramento da acidez no biodiesel é de grande importância durante a estocagem, na qual a alteração dos valores neste período pode significar a presença de água (LÔBO *et al*, 2009). Os resultados mostram que o emprego das argilas como adsorventes conseguem deixar o biodiesel dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP. Nota-se a tendência ao equilíbrio a partir dos 60 minutos.

Descoberto então o tempo de equilíbrio, partiu-se para os testes de dosagem de adsorvente, visando avaliar como a massa de adsorvente empregada influenciaria no processo de adsorção.

5.3.2. Dosagem de Adsorvente

A dosagem representa a concentração do adsorvente, dada em g/L, utilizado na purificação do biodiesel bruto. É possível observar que, apesar do crescimento na quantidade de sabão removida com o aumento da massa de adsorvente, há um decréscimo na quantidade adsorvida. Isso ocorre por que com a aumento da massa, há mais sítios ativos do adsorvente disponíveis. Como há uma competição por parte de várias outras moléculas presentes no biodiesel consideradas contaminantes, a superfície do adsorvente acaba sendo saturada, por isso o decréscimo nas quantidades de sabão adsorvidas em relação ao aumento da massa. A Figura 14 mostra o resultado da dosagem de adsorvente em função da quantidade de sabão adsorvida pelas argilas *in natura* e modificada

Figura 14. Efeito da dosagem de adsorvente na quantidade adsorvida de sabão do biodiesel bruto pelas argilas AN e AM



Fonte: Próprio autor

É importante observar que, tanto nos ensaios cinéticos quanto no de dosagem não houve diferença significativa na remoção de sabão quando se aplica a argila *in natura* e modificada.

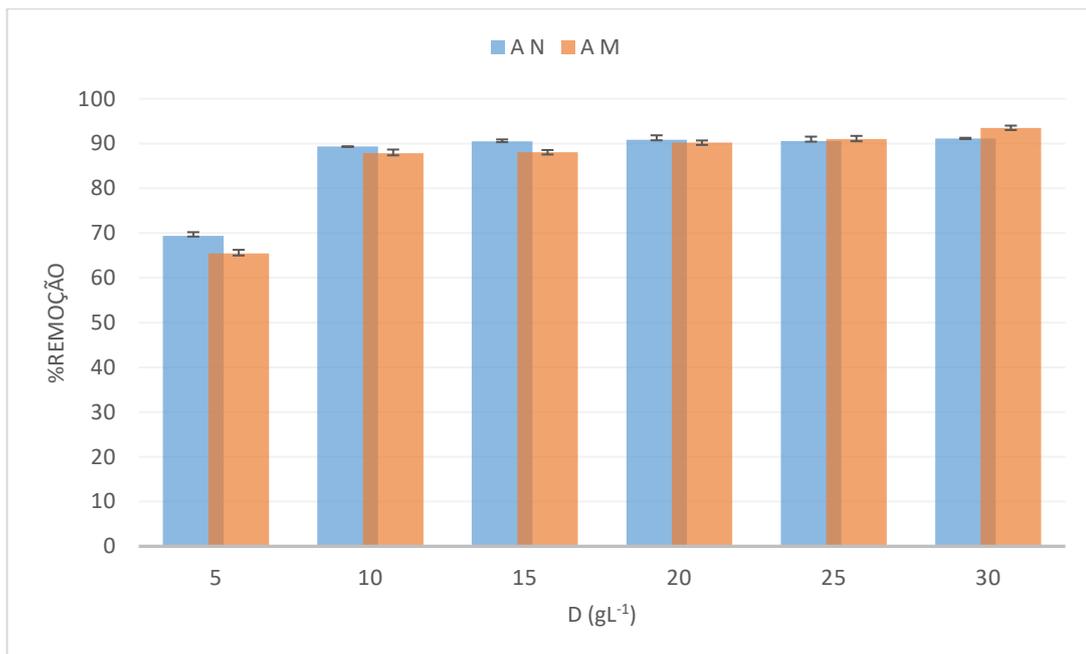
Visando uma melhor visualização da capacidade de remoção de sabão das argilas, fez-se o gráfico expresso de percentual de remoção de sabão (%) em função da dosagem de adsorvente, (Figura 15). Para o cálculo do percentual de remoção utilizou-se a equação 7.

$$\% = \left(1 - \frac{C_f}{C_i} \right) \cdot 100 \text{Equação 7}$$

Onde C_f representa a quantidade de sabão presente no biodiesel após o processo de purificação e C_i representa a quantidade de sabão presente no biodiesel bruto.

Os percentuais de remoção variaram entre 88 a 93%, observa-se que na argila AM o melhor resultado foi obtido quando se aplica uma massa de argila correspondente à 30 g L⁻¹, alcançando um percentual de remoção de sabão de 93%.

Figura 15. Percentual de remoção de sabão em função da dosagem de adsorvente



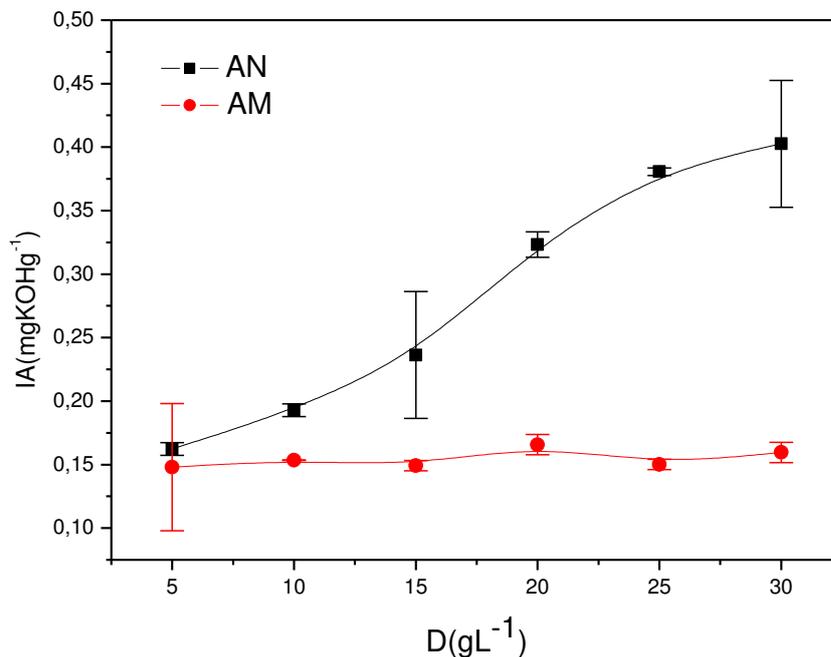
Fonte: Próprio autor

Quando a AN é aplicada, observa-se resultados parecidos quando as concentrações correspondem à 20 e 30 g L⁻¹, alcançando um percentual de remoção de sabão igual a 91%.

Os índices de acidez do biodiesel também foram investigados nos ensaios de dosagem de adsorvente mostrado na Figura 16.

Como o índice de acidez representa a quantidade de KOH necessária para neutralização de grupos ácidos, sejam eles ácidos graxos livres provenientes da reação incompleta de transterificação, ou íons H_3O^+ caracterizados como ácidos, que são provenientes da lavagem com água ou podem estar presentes na estrutura da argila na forma de cátion trocável, pode haver um aumento dessa acidez após os processos de purificação, empregando-se ambas as técnicas.

Figura 16. Índice de acidez do biodiesel em função da dosagem de adsorvente



Fonte: Próprio autor

Como mostra a figura, com o aumento da massa do adsorvente, há um aumento no índice de acidez do biodiesel. Após o processo de purificação, este aumento é evidente na argila *in natura*, isso pode estar relacionado ao fato de que, como o biodiesel é uma mistura contendo várias moléculas com tamanhos variados competindo pela superfície do adsorvente e como muitas vezes a adsorção se dá por um processo químico de troca de cátions, pode estar havendo a substituição de íons H_3O^+ por outros contaminantes, aumentando assim o índice de acidez do biodiesel após a aplicação da argila. Quando se aplica a argila modificada nota-se que apesar do aumento da massa de argila, o índice de acidez permanece constante, isto porque a maioria dos cátions trocáveis foi substituída pelas moléculas de CTAB. Vale ressaltar que, mesmo com um aumento no índice de acidez, ainda assim a lavagem a seco

deixou o biodiesel dentro dos padrões estabelecidos pela ANP que diz que o limite máximo é de 0,50 mgKOH/g.

5.3.3. *Parâmetros de comparação entre as lavagens*

A partir dos estudos realizados escolheu-se os pontos em que as argilas apresentaram melhores resultados e visando comparar sua eficiência com um adsorvente comercial, utilizou-se uma Bentonita na mesma concentração.

As lavagens (a seco e úmida) foram comparadas frente à: Teor de Éster, Teor de água, Massa específica, Glicerol livre, Estabilidade Oxidativa e Viscosidade cinemática.

Embora a ANP não tenha norma estabelecida para as quantidades de sabão permitidas no biodiesel, faz-se importante o controle deste contaminante, tendo em vista que a sua presença acarreta baixo desempenho do combustível, bem como entupimento nos bicos injetores. Nota-se, de acordo com os dados apresentados na Tabela que, embora as argilas apresentem grandes capacidades de remoção de sabão, a lavagem com água neste caso ainda é mais eficiente, pois consegue a remoção completa desse contaminante.

Em relação aos teores de água, nota-se que em todas as lavagens o biodiesel ficou fora dos padrões estabelecidos pela ANP, no caso das argilas é compreensível que isto aconteça, tendo em vista que as mesmas quando em contato com a água presente na atmosfera tendem a adsorvê-la em sua superfície.

Houve aumento dos índices de acidez do biodiesel em todos os métodos de purificação, entretanto apenas as lavagens empregando as argilas como adsorventes deixaram o biodiesel dentro dos limites estabelecidos pela ANP.

Tabela 8. Parâmetros de comparação entre a lavagem tradicional e a lavagem empregando as argilas como adsorventes.

AMOSTRA	TS mg/Kg	IA (mg KOH/g)	TA (mg/Kg)	TE (%)	μ (mm ² /s)	d (Kg/m ³)	EA à 110°C (hrs)
BB	187834,8±93,1	0,05±0,01	275,9±5,8	99,3±0,2	3,7±0,02	878,9±1,0	7,99±0,53
BL	0 ± 0	1,00±0,02	859,5±21,6	99,9±0,3	4,0±0,12	881,9±1,1	4,47±0,09
AN 30gL⁻¹	659,18±14,54	0,40±0,05	811,6±24,2	85,9±0,1	3,8±0,08	881,9±0,2	0,32±0,03
AM 30 gL⁻¹	561,22±29,5	0,15±0,008	829,2±16,6	99,4±0,2	4,1±0,04	881,6±0,1	9,19±0,11
BETC 30 gL⁻¹	1991,61±30,14	0,34±0,02	820,2±7,15	99,4±0,3	4,2±0,02	880,1±0,1	5,07±0,13
Norma ANP	-	0,50	200	96,5	3-6	850-900	8

Teor de Sabão (TS), Índice de Acidez (IA), Teor de Água (TA), Teor de Éster (TE), Viscosidade Cinemática (μ), Densidade (d), Estabilidade a oxidação (EA).

A viscosidade do biodiesel aumenta de acordo com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação. Tem influência direta no processo de queima na câmara de combustão do motor. Alta viscosidade ocasiona heterogeneidade na combustão do biodiesel, devido à diminuição da eficiência de atomização na câmara de combustão, ocasionando a deposição de resíduos nas partes internas do motor. Os sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do biodiesel. Dessa forma, faz-se necessário o controle desse parâmetro. Os resultados mostram que em todas as lavagens o biodiesel ficou dentro dos parâmetros estabelecidos pela ANP, mostrando que os processos de purificação são eficientes.

A massa específica ou densidade do biodiesel, está diretamente ligada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica do alquiléster, maior será a densidade, no entanto, este valor decrescerá quanto maior for o número de insaturações presentes na molécula. Analisando os valores de densidade, em todos os casos, o biodiesel permanece dentro dos padrões estabelecidos pela ANP.

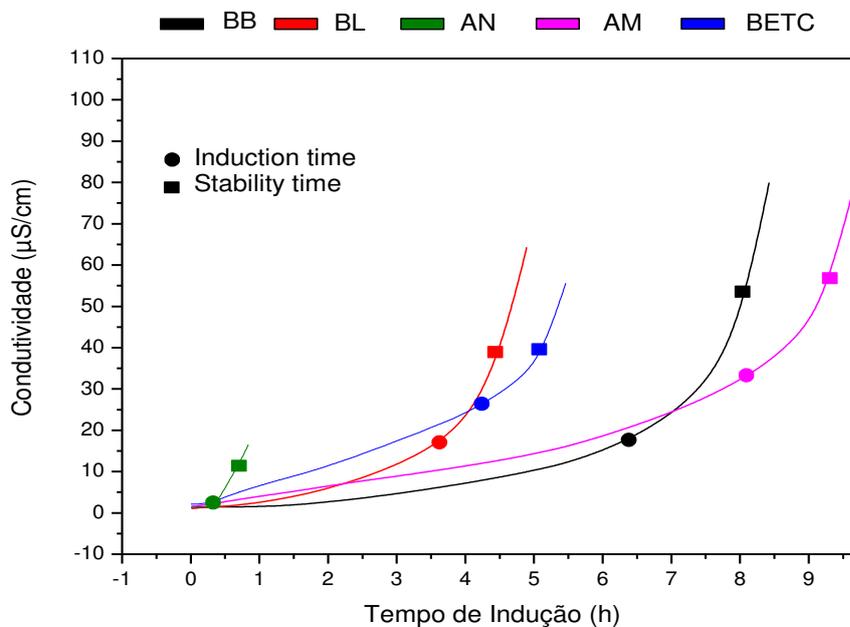
Um parâmetro importante a ser avaliado é o teor de Éster que indica o quanto a reação de transesterificação foi eficiente. A norma ANP estabelece um valor mínimo de 96,5% em massa de ésteres presentes no biodiesel. As lavagens obtiveram resultados satisfatórios para esse parâmetro com teores de 99,3% a 99,9 %, entretanto a argila AN quando aplicada,

obteve-se um teor de éster de 85,9% o que pode indicar que o material *in natura* pode estar removendo os ésteres presentes no biodiesel ou revertendo a reação de transesterificação.

A Figura 17 mostra a estabilidade à oxidação do biodiesel a 110°C após diferentes processos de purificação.

A estabilidade do biodiesel, assim como todos os combustíveis refere-se ao processo de degradação que modifica suas propriedades físicas e químicas. A degradação do biodiesel pode ocorrer pelo contato direto com o oxigênio, decomposição térmica, reação de hidrólise pelo contato com a água ou umidade e biodegradação por ação bacteriana.

Figura 17. Gráficos de Estabilidade à oxidação do biodiesel purificado por diferentes processos obtido pelo método Rancimat



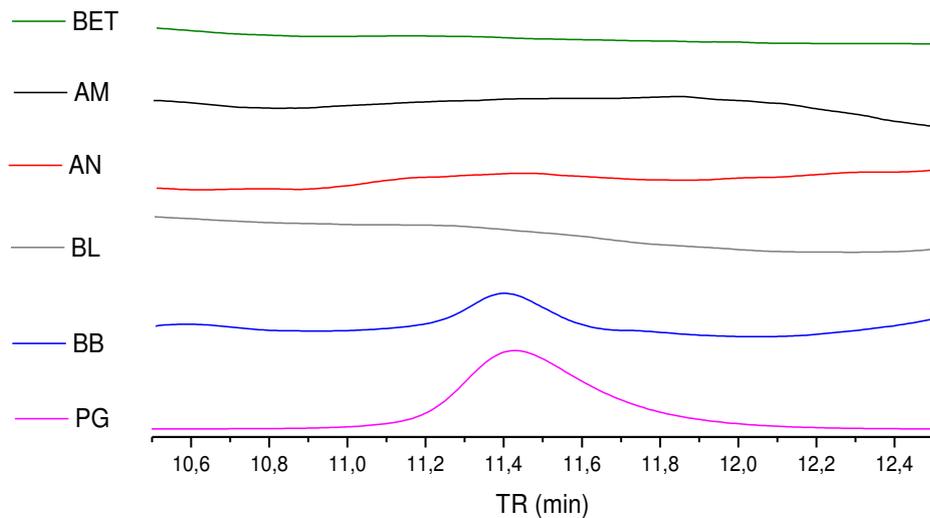
Fonte: Próprio autor

Analisando a figura 18 é possível notar que apenas o biodiesel purificado com a argila AM apresentou resultados satisfatórios, resistindo à 9.19 h de indução, as amostras do biodiesel lavado, bem como as purificadas com a argila AN e a bentonita comercial, foram todas abaixo do limite permitido, resistindo à 4.47 h, 0.32 h e 5.07 h, respectivamente.

5.3.3.1. Determinação do Teor de Glicerol Livre por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência -HPLC

A Figura 18 mostra os cromatogramas para detecção do glicerol livre, antes e após as diferentes purificações. Observa-se a partir do resultado do padrão injetado (PG 6000ppm) que o glicerol sai no tempo de retenção equivalente à 11,41 minutos.

Figura 18. Cromatogramas referentes às análises de glicerina livre do biodiesel bruto e purificado por diferentes processos.



Fonte: Próprio autor

O biodiesel bruto apresenta um pequeno pico correspondente ao glicerol. Este pode estar presente em pequenas quantidades, tendo em vista que após a produção do biodiesel a fase rica em ésteres é separada daquela rica em glicerina, e embora ainda reste glicerol no biodiesel, esta quantidade é ínfima. Observa-se que em todas as lavagens, o pico correspondente ao glicerol não foi mais detectado, indicando que tanto a lavagem com água quanto a lavagem a seco removeram todo o glicerol residual presente no biodiesel.

Conclusão

6. CONCLUSÃO

- ✓ Os resultados mostram o aumento do espaçamento basal de 1,438nm para 1,781 nm (DRX), o aparecimento das bandas em 2930 - 2850 cm^{-1} característicos dos grupos CH_2 e CH_3 provenientes das cadeias do sal quaternário de amônio (FTIR), bem como as perdas de massa (TG), aumento do tamanho dos poros (BET) e também o aumento da porosidade do material comprovados pelas micrografias (MEV), permitindo concluir que foram inseridos grupos característicos do sal CTAB na estrutura da argila, obtendo assim um material organofílico.
- ✓ Os ensaios cinéticos permitiram concluir que o sistema atinge o equilíbrio em 60 minutos, tanto para as quantidades de sabão adsorvidas quanto para a diminuição dos índices de acidez.
- ✓ Nos testes de dosagem de adsorvente foi possível verificar a influência da massa de adsorvente na remoção dos contaminantes presentes no biodiesel, alcançando valores de significativos em percentual de remoção de sabão. Os valores encontrados para os índices de acidez, viscosidade cinemática, massa específica ficaram dentro das normas estabelecidas pela ANP.
- ✓ A análise quantitativa de glicerol permitiu inferir que todas as lavagens foram eficientes, removendo por completo este contaminante.
- ✓ As análises de teor de éster sugerem que a argila *in natura* pode estar removendo os ésteres presentes no biodiesel, dessa forma é necessário o tratamento com o sal CTAB para que a argila seja empregada na purificação a seco do biodiesel.
- ✓ Em um teste comparativo com um adsorvente comercial, notou-se que a argila modificada obteve resultados melhores deixando o biodiesel dentro das especificações da ANP, o que indica que o método proposto é eficiente e promissor, sendo forte candidato a substituir o método tradicional.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, M. J. *et al.* **Biodiesel Dry Purification With Sugarcane Bagasse**. *Industrial Crops and Products*, n. 89, p.119–127, 2016

ATADASHI, I.M. **Purification Of Crude Biodiesel Using Dry Washing And Membrane Technologies**. *Alexandria Engineering Journal*. n.54,p. 1265–1272, 2015

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

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução nº 45 de 25 de agosto de 2014. Regulamento Técnico, nº 3/2014. Brasília: **Diário Oficial da União**, 2014.

ARANSIOLA, E. F. *et al.* **A review of current technology for biodiesel production: State of the art**. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, n. 0, p. 276-297, 2014.

BEATRIZ, A. *et al.* **Glicerol: Um Breve Histórico E Aplicação Em Sínteses Estereosseletivas**. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 2, 306-319, 2011

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TAYLOR, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal American Chemical Society**, v. 60, p. 309 – 319. 1938.

CAVALCANTI, J.V.F.L. *et al.* **Preparação e Utilização de uma Argila Esmeclítica Organofílica como Adsorvente de Fenol**. *Química Nova*. Vol.32.n 08.2009

COSTA, L. *et al.* **A introdução do Biodiesel na matriz energética brasileira: contextualização histórica, cadeia produtiva e processo produtivo**. *Revista ADMpg Gestão Estratégica*, Ponta Grossa, v. 5, n. 1, p.43-51, 2012.

CORDEIRO, C. S. *et al.* **Catalisadores Heterogêneos para a produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel)**. *Quim.Nova*, vol. 34, nº 3, 477-486,2011

COELHO, A. C. V *et al.* **Speccial Clays: Chemically Modified Clays – A Review**. *quim nova* vol 30 n 5 são Paulo.2007

FERRARI, R. A. *et al.***Biodiesel De Soja – Taxa De Conversão Em Ésteres Etilicos, Caracterização FísicoquímicaE Consumo Em Gerador De Energia**. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005

FACCINI, C. S. *et al.* **Dry Washing in Biodiesel Purification: a Comparative Study of Adsorbents**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 3, p. 558-563, 2011

- FIGUEREDO, G. P. **Propriedades físico-químicas de argilas e zeólitas do Estado do Maranhão**. 2010. 143f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2010
- GAMA, P. E. *et al.* **Produção De Biodiesel Através De Transesterificação In Situ De Sementes De Girassol Via Catálise Homogênea E Heterogênea**. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 9, 1859-1862, 2010
- GERIS, R. *et al.* **Biodiesel de Soja – Reação de Transesterificação para aulas práticas de Química Orgânica**. *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, p.1369-1373, 2007
- JUNIOR, L. G.L *et al.* **Caracterização geoquímica, mineralógica, termogravimétrica, e por espectrometria de infravermelho de argilominerais representativos da porção central da Província Borborema**. *Geochimica Brasiliensis*, Ouro Preto, 25(1) 7 - 16, 2011
- KNOTHE, G. **Biodiesel and renewable diesel: A comparison**. *Progress in Energy and Combustion Science*. v. 36, n.3, p. 364-373, 2010.
- LÔBO, I.P. *et al.* **Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Analíticos**. *Química Nova*.v.32, n.6. p.1596-1608. 2009
- LOPES, C. W. *et al.* **Síntese E Caracterização De Argilas Organofílicas Contendo Diferentes Teores Do Surfactante Catiônico Brometo De Hexadeciltrimetilamônio**. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1152-1156, 2011
- MENEZES, R.R. *et al.* **Comportamento de expansão de argilas bentoníticas do estado da Paraíba**. *Cerâmica*, v. 54, p.152-159. 2008
- TEIXEIRA NETO, E. TEIXEIRA NETO, A. A. **Modificação Química de Argilas: Desafios Científicos e Tecnológicos para Obtenção de Novos Produtos com Maior Valor Agregado**. *Química Nova*, v. 32, n.03, p.809-817. 2008.
- NETO, J. F. D. *et al.* **Processos de Adsorção de Corantes em Argilas Esmectíticas: Uma Revisão**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*.v.9, n.1, p.51-59. 2014
- PAULA, A. J. A. *et al.* **Use of clays for purification of biodiesel**. *Química Nova*, v.34, n.1, p.91-95. 2011
- PICCIN, F.G. M. *et al.* **Purificação de Biodiesel por adsorventes: Uma Revisão**; *Vetor*, Rio Grande, v.25, nº2, p68-75, 2015

QUADROS, D. P. C. *et al.* **Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade.** Revista Virtual de Química. Vol.3, nº5 Nov.2011

SANTOS, O. A. A. *et al.* **Caracterização Térmica de Argilas Organofílicas Destinadas a Remoção de Óleos Combustíveis.** VI Conferência Brasileira sobre Temas de Tratamento Térmico 17 a 20 de junho de 2012, Atibaia, SP, Brasil

SANTOS, P.S. **Tecnologia de Argilas, aplicada às argilas brasileiras.** *Volume 1.* Fundamentos. São Paulo, Edgard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 1975.

SANTOS, S. F. F. **Otimização do processo de purificação de biodiesel por lavagem a seco "dry washing".** 2010. 82f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade federal do Maranhão, São Luís, 2010

SILVA, A. A. *et al.* **Preparação de argilas organofílicas usando diferentes concentrações de sal quaternário de amônio.** Cerâmica, v. 53, n. 328, p. 417-422, 2007.

STOFELA, S. K. F. **Remoção de Compostos Btx em Argila Organofílica por Adsorção em Fase Líquida.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2014.

SCHWANKE, A.J. *et al.* **Avaliação de Diferentes Materiais Adsorventes Aplicados À Remoção De Fenol Acompanhado Por Cromatografia Líquida De Alta Eficiência.** PERSPECTIVA, Erechim. v.35, n.131, p. 17-26,2011

SUAREZ, P.A. Z.; MENEGHETTI, S. M. **P.70º Aniversário Do Biodiesel Em 2007: Evolução Histórica E Situação Atual No Brasil.** Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, 2068-2071, 2007

TAPANES, N. C. O. M. *et al.* **Biodiesel No Brasil: Matérias Primas E Tecnologias De Produção .**Sciencia Technicae Vol 1, Nº1, Feb. 2013