



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

JONEI MARQUES DA COSTA

PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADA POR
BENTONITA FUNCIONALIZADA



SALVADOR
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL – PEI

DOUTORADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

JONEI MARQUES DA COSTA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADA POR
BENTONITA FUNCIONALIZADA**

Salvador

2021

JONEI MARQUES DA COSTA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADA POR
BENTONITA FUNCIONALIZADA**

Tese em Engenharia Industrial apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Industrial

Orientador: Prof. Dr. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima

Salvador

2021

Marques da Costa, Jonei

Produção de biodiesel catalisada por bentonita funcionalizada / Jonei Marques da Costa. -- Salvador, 2021.

190 f. : il

Orientador: Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima.

Tese (Doutorado - Engenharia Industrial) -- Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica, 2021.

1. Argila. 2. Catalise. 3. Transesterificação. 4. Montmorilonita. 5. Óleo Vegetal. I. Pinho de Andrade Lima, Luiz Rogério. II. Título.

PRODUÇÃO DE BIODIESEL CATALISADA POR BENTONITA FUNCIONALIZADA

JONEI MARQUES DA COSTA

Tese submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em Engenharia Industrial.

Examinada por:



Prof. Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima
Ph.D. em Engenharia Metalúrgica, Université Laval, Canadá, 2001.



Prof. Francisco Rolando Valenzuela Diaz
D.Sc. em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 1994.



Prof^a. Núbia Moura Ribeiro
D.Sc. em Química, Universidade do Rio de Janeiro, 2004.



Prof. Roberto Jorge Camara Cardoso
Ph.D. em Metalurgia e Materiais, University of Sheffield, Inglaterra, 1984.



Prof. Ednildo Andrade Torres
D.Sc. Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999.

DEDICATÓRIA

Dedico a Polliana Moreno e Julia Moreno, que o tornaram mais agradável e realmente valioso este trabalho.

Aos meus pais, Jonas Costa e Neirimar Costa, pelo amor, carinho e amizade em todos os momentos.

A meu irmão Joenio Costa, pelas colaborações, amizade e nobres sugestões.

As minhas avós Anatilde, Marinaival (*in memória*) e Ana (*in memória*).

Aos meus avôs Ducelino (*in memória*) e Clemente (*in memória*).

Aos meus tios e tias, que sempre estiveram presentes em minha vida, em especial a Leontina Costa (*in memória*), Elias Costa (*in memória*), Helio Marques (*in memória*) e Lindinaival Marques (*in memória*).

As companheiras de todas as horas de escrita Cotoco (gato), Moom (gato), Tibini (gato) e Bila (cachorro).

Para mim mesmo!

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às instituições que apoiaram financeiramente a realização deste trabalho, especialmente ao Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia (IFBA), pela licença para capacitação, com ônus, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos e taxa de bancada que me foi disponibilizada. Agradeço também:

Ao professor e amigo Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima pelos bonsexemplos de vida e dedicada orientação.

A Rosemário Cerqueira Souza pela amizade e ajuda incondicional na realização deste projeto.

Ao Laboratório de Síntese Química e Bioatividade Molecular da UFBA (Prof. Silvio do D. Cunha e Rosiene R. Mattos), pela realização de análise em cromatografia.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais do IFBA (Prof. Rodrigo E. Coelho e Carina S. do Nascimento), pela realização das análises de caracterização dos materiais.

Ao Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente da UFBA (Prof. Ednildo A. Torres e Fernando C. de Jesus), pelas análises de determinação do poder calorífico.

Ao Laboratório de Espectrometria Molecular e Filmes do Instituto de Física da UFBA (Prof. Luiz Antônio V. Mendes, Prof. Ricardo dos R. T. Marinho e Lucas Simões), pelas análises de infravermelho.

Ao Laboratório de Bioenergia e Catálise da UFBA (professor Emerson Andrade Sales), pelas análises em cromatografia gasosa.

Ao Laboratório de Química da UNEB (Antônia S. Oliveira), pelas análises em infravermelho.

Aos Professores Ednildo Andrade Torres, Nubia Moura Ribeiro, Luiz Alberto Dantas Barbosa, Erisvaldo Bitencourt de Jesus, Roberto Jorge Camara Cardoso e Francisco Rolando Valanzuela Diaz, pelas valiosas sugestões no exame de qualificação e defesa, que contribuíram para melhorar a qualidade deste trabalho.

Aos amigos (a) e companheiros de pesquisa: Jacimara, Tércio Graciano, Beliato Campos, Talita Gentil e Raimison Assis.

"Vida longa e próspera!"

S'chn T'gai Spock - Leonard Nimoy

RESUMO

Biodiesel é um combustível verde que vem recebendo crescente atenção em vários países. A produção de biodiesel no Brasil utiliza predominante óleo de soja e transesterificação alcalina homogênea com metanol. O óleo de algodão também tem sido usado neste processo. A literatura mostra que existem poucos estudos sobre a transesterificação de óleos vegetais com etanol e catalisadores heterogêneos. O objetivo deste estudo foi examinar alguns aspectos da produção de catalisadores de bentonita funcionalizada para catalisar a transesterificação etílica e metílica do óleo de algodão, bem como investigar a influência de alguns parâmetros de processo na eficiência da reação. Os catalisadores foram produzidos por impregnação em fase líquida com soluções diversas e ativação térmica. A bentonita foi proveniente da região de Vitória da Conquista-Ba. Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas. As fases oleosas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho e cromatografia gasosa, e especificações dos parâmetros para biodiesel. A bentonita funcionalizada por compostos contendo K^+ ou Na^+ alteraram as características naturais destas. Notadamente, bentonita funcionalizada por KF, K_2CO_3 e KOH, apresentaram maior alcalinidade e mais intensa atividade catalítica na transesterificação etílica e metílica. A bentonita funcionalizada por $KHSO_4$, KCl, NaF, Na_2SiF_6 e K_2SO_4 exibem características de baixa alcalinidade. A bentonita funcionalizada por solução de KF a 1 mol.L^{-1} e ativação a 120°C , apresentou conversão superior a 94% à temperatura reacional de 120°C , com tempo de 1,5 h, com 6% em massa de catalisador e razão molar etanol/óleo de 13/1. A atividade catalítica máxima foi de $0,97 \text{ g/g.h}$ e TOF de $4,0 \text{ h}^{-1}$. Estes resultados são superiores aos observados em outros estudos. A fase oleosa apresentou características compatíveis com biodiesel, alcançando viscosidade cinemática de $4,6 \text{ mm}^2/\text{s}$, densidade de $876,6 \text{ kg/m}^3$, poder calorífico superior de 40 MJ/kg e concentração de sódio, potássio, cálcio e magnésio nos limites estabelecidos. Foi possível demonstra que é possível realizar a transesterificação etílica do óleo de algodão, catalisada por bentonita funcionalizada com solução de KF, na qual a fase oleosa é compatível com o biodiesel, de maneira que não havia antes sido realizada.

Palavras-chave: Argila; Catálise; Transesterificação; Montmorillonita; Óleo Vegetal.

ABSTRACT

Biodiesel is a green fuel that has been receiving increasing attention in several countries. Biodiesel production in Brazil uses predominantly soy oil and homogeneous alkaline transesterification with methanol. Cottonseed oil has also been used in this process. Literature shows that there are few studies on the transesterification of vegetable oils with ethanol and heterogeneous catalysts. Present investigation aimed was to examine some aspects of the production of functionalized bentonite catalysts to catalyze the ethyl and methyl transesterification of cottonseed oil, as well as to investigate the influence of some process parameters on the reaction efficiency. The catalysts were produced by impregnation in liquid phase with different solutions and thermal activation. The bentonite came from the region of Vitória da Conquista-Ba. Catalysts have been characterized by several techniques. The oil phases were analyzed by infrared spectroscopy and gas chromatography, and parameter specifications for biodiesel. Bentonite functionalized by compounds containing K^+ or Na^+ altered their natural characteristics. Notably, bentonite functionalized by KF, K_2CO_3 and KOH, showed higher alkalinity and more intense catalytic activity in ethyl and methyl transesterification. Bentonite functionalized by $KHSO_4$, KCl, NaF, Na_2SiF_6 and K_2SO_4 exhibit characteristics of low alkalinity. The bentonite functionalized by a KF solution at 1 mol.L^{-1} and activation at 120°C , showed conversion higher than 94% at the reaction temperature of 120°C , with a time of 1.5 h, with 6% by mass of catalyst and 13/1 ethanol/oil molar ratio. The maximum catalytic activity was 0.97 g/g.h and TOF 4.0 h^{-1} , these results are superior to those observed in other studies. The oil phase showed characteristics compatible with biodiesel, reaching a kinematic viscosity of $4.6 \text{ mm}^2/\text{s}$, a density of 876.6 kg/m^3 , a higher calorific value of 40 MJ/kg and a concentration of sodium, potassium, calcium and magnesium within the established limits. It was possible to demonstrate that it is possible to carry out the ethyl transesterification of cotton oil, catalyzed by functionalized bentonite with KF solution, in which the oil phase is compatible with biodiesel, in a way that had not been carried out before.

Key words: Clay; Catalysis; Transesterification; Montmorillonite; Vegetable oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Área cultivada global para demanda energética	2
Figura 2.1 - Reação para produção de biodiesel	8
Figura 2.2 - Evolução da produção de biodiesel por fontes de matéria-prima	13
Figura 2.3 - Classificação da reação de transesterificação	16
Figura 2.4 - Mecanismo da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo de base forte	19
Figura 2.5 - Exemplos de arranjos experimentais com reatores contínuo para transesterificação	20
Figura 2.6 - Esquema do processo Esterfif	22
Figura 2.7 - Diagrama esquemático que descreve a formação de argilominerais	23
Figura 2.8 - Estrutura cristalina típica de alguns argilominerais	25
Figura 2.9 - Rotas de síntese de catalisadores	29
Figura 2.10 - Influência da concentração de catalisador e temperatura reacional	31
Figura 2.11 – Influência do KF em haloisita na transesterificação	32
Figura 2.12 - Influência da concentração de KF na transesterificação metílica	35
Figura 2.13 - Influência da temperatura na transesterificação etílica do óleo de girassol.	38
Figura 2.14 - Influência do tipo de íons incorporados na hidrotalcita na transesterificação etílica do óleo de soja	39
Figura 2.15 - Reator contínuo para transesterificação etílica com catalisador heterogêneo	40
Figura 2.16 - Desempenho do catalisador na reação de transesterificação	40
Figura 2.17 - Evolução do pico de carbonila em função da concentração de biodiesel em diesel mineral	45
Figura 2.18 - Espectros de infravermelho próximo aplicado ao monitoramento on-line da transesterificação etílica do óleo de girassol	46

Figura 2.19 - FT-IR do óleo de soja e seu éster etílico correspondente	47
Figura 2.20 - Mudanças na absorvância em 1378 cm^{-1} do óleo de fritura durante a reação de transesterificação	48
Figura 3.1 - Estratégia metodológica	49
Figura 3.2 – Frente de lavra da jazida de bentonita e os tipos de argilas	50
Figura 3.3 - Fluxograma de síntese dos catalisadores	52
Figura 3.4 - Fluxograma da transesterificação	57
Figura 3.5 - Reator de micro-ondas (Modelo Discover SP)	59
Figura 3.6 - Reator (Parr-4582) usado para otimização da transesterificação etílica ...	63
Figura 4.1 - Análise termogravimétrica da argila natural	69
Figura 4.2 – Difratoograma da argila natural e aquecida	70
Figura 4.3 – Valores da largura integral do pico característico da bentonita	71
Figura 4.4 - Espectro de fotoelétrons excitados por raios-X da argila natural	72
Figura 4.5 – Espectro de infravermelho da argila natural e aquecidas	74
Figura 4.6 – Imagem em microscopia eletrônica de varredura da argila natural	75
Figura 4.7 – Difratoograma da argila funcionalizada por KF ativada a 120°C	77
Figura 4.8 – Espectro de infravermelho da bentonita e argila funcionalizada por KF ativados a 120°C	79
Figura 4.9 - Difratoograma argila funcionalizada por KF e ativada a 400 e a 700°C	81
Figura 4.10 – Difratoograma da argila funcionalizada por K_2CO_3 e ativada a 400 e a 700°C	81
Figura 4.11 – Difratoograma da argila funcionalizada por KOH e ativada a 400 e a 700°C	82
Figura 4.12 – Espectro de infravermelho da argila funcionalizada por KF, K_2CO_3 e KOH	83
Figura 4.13 – Difratoograma da argila funcionalizada por K_2SO_4 e KHSO_4	86
Figura 4.14 – Difratoograma da argila funcionalizada por Na_2SiF_6 , NaF e KCl.....	86

Figura 4.15 – Espectro de infravermelho da argila funcionalizada por KCl, K ₂ SO ₄ e KHSO ₄	88
Figura 4.16 – Conversão em função do tempo da transesterificação etílica.....	91
Figura 4.17 - Cromatograma da fase oleosa da transesterificação em reator de micro-ondas	92
Figura 4.18 – Espectro de infravermelho do produto da transesterificação, evidenciando o descolamento da bandas em 1743cm ⁻¹	94
Figura 4.19 - Cromatograma do óleo de algodão e do produto da transesterificação ..	98
Figura 4.20 – Difratoograma do catalisador após o 2º ciclos de reação	106
Figura 4.21 – Cromatograma do óleo de algodão e biodiesel	109
Figura 4.22 – Espectro de infravermelho da mistura de óleo de algodão e biodiesel metílico	111
Figura 4.23 - Matriz de correlação	112
Figura 4.24 - Curvas de regressão com as principais bandas de absorbância	113
Figura 4.25 – Espectro de infravermelho do produto da transesterificação metílica do óleo de algodão.	114
Figura A.1 – Relação entre as áreas de absorbância e a concentração de biodiesel em óleo de algodão	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Vantagens e Desvantagens das Técnicas de Produção de Biodiesel	9
Tabela 2.2 - Tipificação de argilas	24
Tabela 2.3 - Comparação da atividade catalítica e conversão	42
Tabela 2.4 - Grupos de ligações químicas do diesel mineral, biodiesel e óleo de algodão	44
Tabela 3.1 – Composição típica do óleo de algodão	51
Tabela 3.2 - Condições de produção dos catalisadores com argila bentonita	53
Tabela 3.3 - Indicadores de Hammett, cores e valores de H ₊	56
Tabela 3.4 - Condições experimentais dos ensaios exploratórios	59
Tabela 3.5 - Condições da transesterificação com etanol em reator de micro-ondas ...	60
Tabela 3.6 - Parâmetros para transesterificação metílica	61
Tabela 3.7 - Parâmetros para transesterificação etílica	61
Tabela 3.8 - Condições da transesterificação com etanol e metanol	63
Tabela 3.9 - Condições reacionais para a transesterificação etílica em autoclave	64
Tabela 3.10 - Condições reacionais da transesterificação metílica	66
Tabela 4.1 - Composição química da argila natural	69
Tabela 4.2 - Composição química da superfície da bentonita obtida por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X	72
Tabela 4.3 - Alcalinidade da argila	75
Tabela 4.4 - Composição química dos maiores elementos da argila e catalisadores	76
Tabela 4.5 – Alcalinidade dos catalisadores de argila com KF ativado a 120°C	80
Tabela 4.6 - Alcalinidade da argila e catalisadores	85
Tabela 4.7 – Alcalinidade dos catalisadores	87
Tabela 4.8 - Resultados da reação de transesterificação exploratória	89

Tabela 4.9 – Conversão da transesterificação em reator de micro-ondas	93
Tabela 4.10 - Eficiência dos catalisadores	96
Tabela 4.11 - Conversão da transesterificação metílica e etílica	99
Tabela 4.12 - Conversão da transesterificação em condições otimizadas	102
Tabela 4.13 - Caracterização do produto da reação	104
Tabela 4.14 - Composição química da argila e catalisador após os ciclos de reação ...	105
Tabela 4.15 - Mudanças na alcalinidade do catalisador	107
Tabela 4.16 - Frequências de absorção característica e atribuições da região espectral do óleo de algodão e do biodiesel	110
Tabela 4.17 – Conversão da reação de transesterificação e condições reacionais da transesterificação metílica	115
Tabela A.1 – Áreas das bandas de absorbância	143
Tabela B.1 – Resumo cronológico dos principais trabalhos sobre transesterificação catalisada por sólidos funcionalizados	145

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLA

HCA	Agrupamento hierárquico
wG	Alargamento Gaussiano
wL	Alargamento Lorentziano
PCA	Análise de componentes principais
TG	Análise termogravimétrica
cm	Centímetros
GC	Cromatografia gasosa
eV	Eletro volts
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
ATR	Espectroscopia de refletância total atenuada
FRX	Fluorescência de raios-x
TOF	Frequência de rotação
g	Gramas
Hz	Hertz
FT-IR	Infravermelho como transformada de Fourier
J	Joule
FWHM	Largura total pela metade no máximo
m	Metros
µm	Micrometro
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
CSTR	Reator tanque agitado contínuo
RPM	Rotação por minuto

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	4
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	5
CAPITULO 2.....	7
REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	14
2.2 ARGILAS.....	22
2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ARGILOMINERAIS.....	28
2.3.1 Transesterificação etílica catalisada por argilominerais	36
2.4 CARACTERIZAÇÃO DE FASES OLEOSAS USANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	42
CAPITULO 3.....	49
MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	49
3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	51
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E ARGILA FUNCIONALIZADA.....	54

3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	56
3.4.1 Ensaio exploratório.....	58
3.4.1.1 Reação de transesterificação etílica em reator de micro-ondas.....	59
3.4.2 Catalisadores de argila bentonita produzidos com KF, K₂CO₃ e KOH.	60
3.4.3 Catalisadores de argila bentonita produzidos com K₂SO₄, KHSO₄, KCl, Na₂SiF₆ e NaF	62
3.4.4 Otimização da reação de transesterificação etílica	63
3.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA APLICANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	65
3.5.1 Cálculo da conversão.....	66
CAPITULO 4.....	68
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA.....	75
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA FUNCIONALIZADA.....	75
4.2.1 Argila funcionalizada por KF, K₂CO₃ e KOH.....	85
4.2.2 Caracterização da argila funcionalizada por K₂SO₄, KHSO₄, NaF Na₂SiF₆ e KCl.....	89
4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	89
4.3.1 Ensaio exploratório.....	93
4.3.2 Reação de transesterificação catalisada por bentonita funcionalizada por KF, K₂CO₃ e KOH.....	96

4.3.3 Reação de transesterificação catalisada por bentonita funcionalizada por K₂SO₄, KHSO₄, KCl, Na₂SiF₆ e NaF.....	97
4.4 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA.....	101
4.4.1 Estabilidade do catalisador após a reação.....	105
4.5 CARACTERIZAÇÃO DE FASES OLEOSAS USANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	108
4.5.1 Curva de calibração.....	111
4.5.2 Reação de transesterificação.....	113
CAPITULO 5.....	116
CONCLUSÕES.....	116
5.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	118
REFERÊNCIAS.....	119
Apêndice A	143
Apêndice B	145
Apêndice C	148

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O biodiesel é sintetizado comercialmente por transesterificação alcalina com uma fonte de óleos ou gorduras e metanol. Alguns problemas estão associados à transesterificação homogênea, como a qualidade da matéria-prima, os custos associados à degradação dos equipamentos, custos derivados do pré-processamento de óleos de baixa qualidade e a alta geração de resíduos e efluentes. O uso de catalisadores heterogêneos apresenta algumas vantagens, como a redução de custos com insumos e reagentes, uso de óleos de origens diversas como matéria-prima, redução na geração de efluentes e pode ser usado em processos contínuos (SAHU *et al.*, 2018; SANI; DAUD; ABDUL AZIZ, 2014).

Pode haver algumas vantagens econômicas em relação ao uso de catalisadores heterogêneos, como sugeridas no trabalho de Talebian-Kiakalaieh *et al* (2013), que sugerem que para produzir 8000 toneladas de biodiesel são necessários 88 toneladas de catalisador homogêneo (NaOH), enquanto o uso de 5,7 tons de catalisador sólido heterogêneo (MgO suportado) são necessários para produzir 100.000 toneladas de biodiesel (TALEBIAN-KIAKALAEH; AMIN; MAZAHARI, 2013).

Os biocombustíveis compõem a matriz energética brasileira desde a década de 1970, como o projeto Pró-Álcool. O biodiesel foi introduzido à matriz energética brasileira em 2004, com a adoção do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) e em 2005 a aprovação da Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005 pelo Congresso Nacional, que regulamentou o setor. Essa lei introduziu o biodiesel na matriz energética brasileira, fixando inicialmente em

2% em volume adicionado ao diesel mineral, tendo aumentos progressivos ao longo dos anos. Estudos realizados por Popp *et al.* (2012) mostram um cenário de conservação das florestas em função da demanda de bioenergia, ilustrado na Figura 1.1.

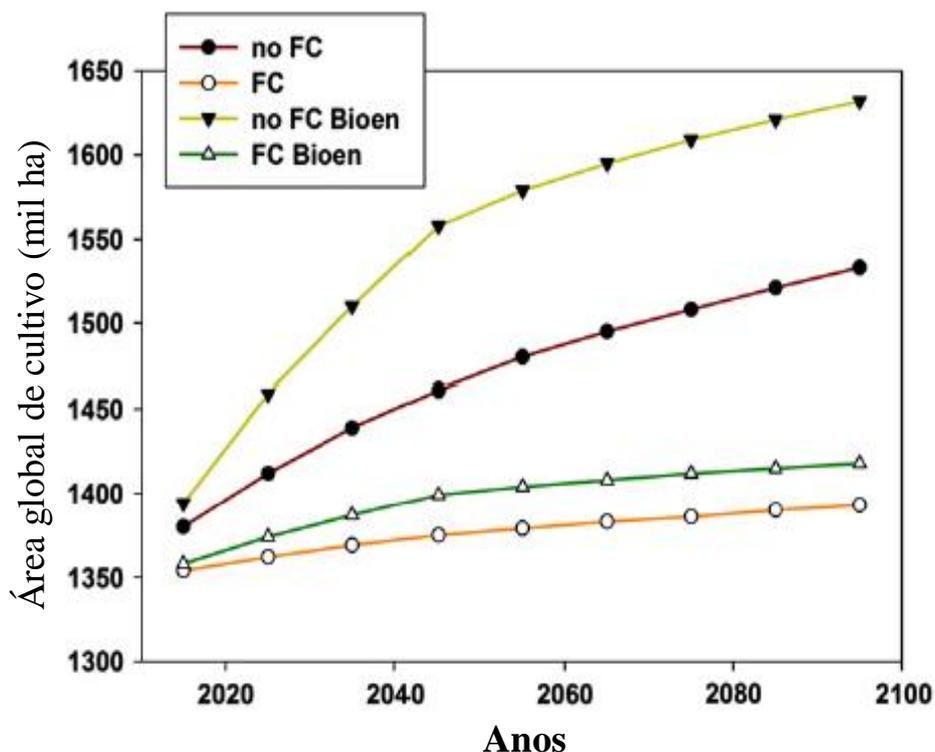


Figura 1.1 - Área cultivada global para demanda energética (Adaptado de POPP *et al.*, 2012).

O cenário sem políticas de conservação das florestas e com produção de biocombustíveis (no FC Bioen) mostra uma expansão de 1.632 milhões de hectares cultivados até 2095, em comparação com o cenário de referência (no FC). Com a conservação das florestas (FC Bioen) há uma redução de aproximadamente 25 milhões de hectares até 2095.

Uma visão moderna sobre o uso da terra deve prever uma harmonização perene entre os interesses econômicos, sociais e ambientais da sociedade, ao nível local, regional e global. Entretanto, tal harmonização é complexa de se alcançar e depende de fatores políticos, econômicos, sociais, ideológicos e climáticos. Desta forma, um sistema de “Governança Ambiental” deve ser implementado levando-se em consideração fatores socioeconômicos e a manutenção do ecossistema natural (VIGLIZZO *et al.*, 2012).

As principais fontes de óleos para a produção de biodiesel no Brasil são o óleo de soja, óleo de algodão, óleo de girassol, gordura animal e óleos residuais. A cotonicultura exhibe notadamente algumas vantagens como fonte primária de óleo. O uso do óleo de algodão na produção de biodiesel promove redução na necessidade de ampliação de fronteiras agrícolas, bem como diminui a pressão sobre a competição de terras agricultáveis para a produção de alimentos. A cultura do algodão pode ser implementada em regiões com clima pouco favorável ao cultivo de alimentos. Vale salientar que o caroço do algodão é um subproduto da cotonicultura, com ciclo de produção ambientalmente favorável (LIMA, *et al.*, 2019).

Os catalisadores heterogêneos, sejam básicos ou ácidos, são tidos como promissores para produção de biocombustíveis em substituição ao tradicional catalisador homogêneo de hidróxido de sódio ou potássio. São utilizados principalmente metais de transição suportados em argilas, óxidos e carbonatos, catalisadores de sólidos alcalinos. Os catalisadores heterogêneos à base de argila têm grandes vantagens, visto a grande quantidade de jazidas de argila, sua fácil manipulação e baixo custo, que torna os estudos sobre aplicação destes minerais muito relevante e desafiador.

Diversos tipos de argilomineral podem ser utilizados como catalisador heterogêneo para obtenção de biodiesel, como a Caulinita, Halosita, Clinoptilóite, Vermiculita e mesmo zeólitas. Entretanto, o argilomineral que exhibe algumas propriedades relevantes para esta finalidade é a Montmorillonita, seja natural ou quimicamente modificada. A capacidade de argilas serem manipuláveis para obtenção de propriedades catalíticas está relacionada a elevada capacidade de troca catiônica e possibilidade de substituição isomórfica, proporcionando formação de novas fases cristalinas ativas à transesterificação ou esterificação.

É necessário aprimorar as formas de produção de biodiesel com ações e novas tecnologias que minimizem os impactos ambientais e promovam uma harmonização entre a produção e a manutenção das condições ambientais naturais. Desta forma, a produção de

biodiesel deve usar uma fonte de óleo vegetal de baixo impacto ambiental, bem como um suprimento de etanol, sem a necessidade de ampliação de fronteiras agrícolas. O uso de argila como catalisador torna esta investigação ainda mais desafiadora e empolgante, pois associa a produção de biodiesel a uma rota de processo não convencional, com possibilidade de baixo impacto ambiental, baixo custo de processo e ainda com poucas investigações científicas.

1.1 MOTIVAÇÃO

A geração de energia é um tema de grande relevância pois está intimamente relacionado à qualidade de vida da sociedade. Os estudos sobre a produção inovadora de combustíveis que possam substituir total ou parcialmente combustíveis fósseis é naturalmente empolgante.

As aplicações de argilominerais para promover melhorias da qualidade de vida da sociedade remontam aos primórdios da humanidade. As argilas são notadamente simples, abundantes na crosta terrestre e muito versáteis, sendo aplicadas na fabricação de objetos tão simples como recipientes domésticos de decoração até sofisticados componentes eletrônicos e catalisadores altamente eficientes. A possibilidade de desenvolver mais uma aplicação para os argilominerais é um desafio considerável.

A produção de biodiesel é uma das maneiras de mitigar problemas ambientais relacionados à emissão de gases nocivos durante a combustão do diesel. A emissão de hidrocarbonetos e compostos sulfurados é efetivamente reduzida com uso de biodiesel. Especialmente no caso do biodiesel etílico pode ser observada a redução na emissão de NO_x , em comparação com o biodiesel metílico; o que estimula maiores investigações para produção de biodiesel etílico.

A cadeia produtiva do biodiesel pode incluir pequenos e médios agricultores, geradores de óleos e gorduras residuais e, desta forma, contribuir intensivamente para a redução de passivos ambientais e incentivar na geração de renda aos empresários. Associado à produção do biodiesel está um catalisador e uma fonte de álcool, que pode ser o etanol.

O uso de etanol para a produção de biodiesel apresenta vantagens e desafios. Uma das vantagens mais notáveis está relacionada ao fato do mesmo ser uma fonte de renovável de combustível com amplo e consolidado parque industrial no Brasil; favorecendo seu uso como fonte de álcool na produção de biodiesel.

As motivações deste trabalho estão certamente associadas aos desafios metodológicos para produção de biodiesel por uma rota de processo simples e em condições de ser executada industrialmente, usando etanol como fonte de álcool e tendo a reação de transesterificação catalisada por um argilomineral.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho da reação de transesterificação etílica e metílica do óleo de algodão usando argila bentonita modificada como catalisador. Para tanto, algumas etapas são necessárias, como:

- i. Caracterizar a bentonita;
- ii. Avaliar os reagentes mais promissores para síntese do catalisador;
- iii. Avaliar o desempenho dos catalisadores desenvolvidos;
- iv. Otimizar as condições reacionais da transesterificação;

1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está organizada em oito capítulos, sendo que neste Capítulo I estão expostos os principais problemas a serem solucionados, bem como os objetivos, motivação, contribuições científicas, delimitação do estudo e a organização da tese.

No Capítulo II será apresentado uma breve revisão da literatura, contendo os principais aspectos dos estudos sobre o uso de argilas e minerais para a transesterificação e, em especial, a transesterificação etílica. Serão apresentados os principais trabalhos norteadores que orientaram o desenvolvimento desta tese e um breve tópico sobre a aplicação de espectroscopia

de infravermelho como ferramenta para avaliar o desempenho da reação de transesterificação etílica e metílica.

No Capítulo III serão apresentados os materiais usados na tese e a metodologia para alcançar os objetivos propostos. Estarão expostas à metodologia de síntese do catalisador e as técnicas de caracterização. Poderão ser observadas também as metodologias para a transesterificação e as formas de avaliar o desempenho dos catalisadores. Será apresentado, ainda, o tópico referente à aplicação de espectroscopia de infravermelho para avaliar o desempenho dos catalisadores.

O Capítulo IV apresentará os resultados da transesterificação catalisada por argilas funcionalizadas, bem como os resultados da caracterização da bentonita e da bentonita funcionalizada. Visto que foram usados diferentes catalisadores neste grupo de reação, os resultados estão subdivididos em tópicos organizados por grupos de ensaios distintos, que incluem os resultados da reação de transesterificação, a caracterização dos catalisadores e discursões para cada tópico.

Os resultados estão organizados por grupos de ensaios, como: i) Ensaios exploratórios e reação em reator de micro-ondas, ii) reação de transesterificação catalisada por bentonita funcionalizada por KF, K_2CO_3 e KOH, iii) reação de transesterificação catalisada por bentonita funcionalizada por K_2SO_4 , $KHSO_4$, KCl, Na_2SiF_6 , NaF, iv) e otimização da reação de transesterificação etílica, v) caracterização de fases oleosas usando espectroscopia de infravermelho e, por fim, vi) análise dos catalisadores após a reação de transesterificação.

No Capítulo V estão contidos as conclusões e sugestões de trabalhos futuros.

O Apêndice A exibe as áreas das bandas de absorbância em função da concentração de biodiesel misturado no óleo de algodão usadas para obter a equação de regressão. O Apêndice B mostra um resumo dos principais trabalhos sobre a reação de transesterificação catalisada por sólidos funcionalizados. O Apêndice C apresentará as publicações decorrentes desse trabalho.

CAPITULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

A reação de transesterificação metálica de óleos e gorduras em meio alcalino homogêneo é o processo comercial de produção do biodiesel (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011). Entretanto, catalisadores heterogêneos podem ser utilizados de maneira a reduzir o uso de reagentes e permitir maior flexibilidade quanto ao uso de matérias-primas (DALAI; KULKARNI; MEHER, 2006).

Algumas dificuldades estão associadas à transesterificação em meio homogêneo alcalino como a degradação dos equipamentos, os custos derivados do pré-processamento de matéria-prima de baixa qualidade e produção de resíduos e efluentes. Uma alternativa para processar óleos de origens diversas sem adição de etapas de pré-tratamento da matéria-prima, reduzindo os custos de manutenção e consumo de reagentes, é a aplicação de catalisador heterogêneo (SANI; DAUD; ABDUL, 2014).

Um catalisador é utilizado para acelerar a reação de transesterificação, melhorando o percentual de conversão dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool para formar os ésteres e glicerol. Os álcoois comumente usados são o metanol, etanol, propanol, butanol ou amílico. Entretanto, o metanol é largamente usado em processos industriais, a despeito da sua elevada toxicidade, pois possui algumas vantagens no desempenho da reação.

O metanol tem baixo preço, o que contribui com a redução dos custos de fabricação do biodiesel, possui baixo ponto de ebulição, o que reduz consumos energéticos na reação e ainda

possui elevada polaridade que facilita a reciclagem do excesso usado na reação. Contudo, o uso de metanol requer maiores cuidados em relação à segurança operacional, devido a sua elevada toxicidade.

Os principais componentes dos óleos e gorduras são os ésteres de glicerol (glicerídeos, acilglicerídeos ou triglicerídeos). Os triglicerídeos líquidos sob temperatura ambiente, são denominados óleos, e os sólidos ou pastosos sob temperatura ambiente, chamados de gorduras.

Os glicerídeos são formados por diversos ácidos graxos com diferentes graus de insaturação, que formam alguns tipos de óleos e gorduras. A reação de transesterificação de um triglicerídeo com excesso de um álcool produz uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (ARANSIOLA *et al.*, 2014; BAUMANN *et al.*, 1988). A Figura 1 mostra o esquema da reação para produção de biodiesel.

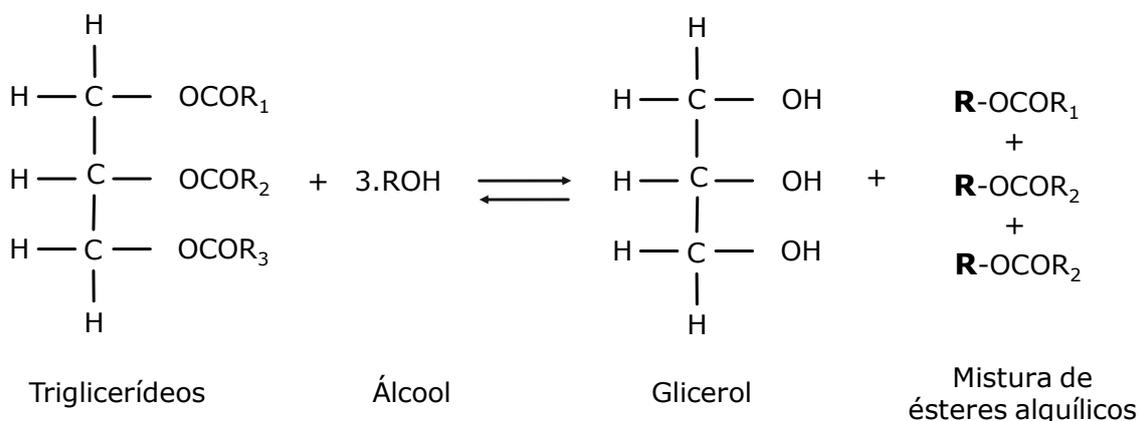


Figura 2.1 - Reação para produção de biodiesel (Adaptado de YAN *et al.*, 2010).

A transesterificação dedicada à produção de biodiesel pode ser realizada por rotas catalíticas (heterogênea ou homogênea), enzimáticas e membranas. A Tabela 2.1, sumariza as vantagens e desvantagens de cada uma destas tecnologias (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011, 2011; YUZBASHEVA *et al.*, 2014).

A aplicação de catalisadores heterogêneo na transesterificação exibe uma oportunidade industrial, pois tais catalisadores são facilmente reutilizados, o que permite reduzir o consumo

de reagentes e conseqüentemente minimiza a geração de efluentes; bem como permite aplicar processos contínuos (ATADASHI *et al.*, 2013).

Tabela 2.1 - Vantagens e Desvantagens das Técnicas de Produção de Biodiesel. (Adaptado de ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011; KIM *et al.*, 2010; LUQUE; MELERO, 2012; YUZBASHEVA *et al.*, 2014).

Tipo	Vantagens	Desvantagens
Catálise homogênea	Condições operacionais modernas e de fácil operação. Condições cinéticas favoráveis. Alto rendimento. Pode ser usado simultaneamente para esterificação e transesterificação. Podem ser utilizados óleos de baixa qualidade e umidade elevada.	Necessidade de separação dos resíduos. Formação de emulsão. Não é possível reutilizar o catalisador. A reação é sensível à presença de água quando utilizado catalisador básico. Alto consumo de água. Com catalisadores ácidos a reação é lenta e há problemas referentes à manutenção dos equipamentos e neutralização dos resíduos.
Catálise Enzimática	Muito seletivo ao óleo utilizado. Baixa temperatura de reação. Usa pouca água.	É um método caro. A atividade enzimática é inibida na presença de metanol.
Catálise heterogênea	Facilidade operacional. Menor custo de manutenção. Reciclagem do catalisador. Alta seletividade. Usado com óleos de baixa qualidade. Processos de baixos custos.	Baixa taxa de conversão. Dificuldades com a mistura devido à presença de três fases na reação. Necessidade de pré-tratamento do óleo. Alta proporção de álcool em relação ao óleo.
Membranas	Processo ambientalmente correto. Processo simples e baixo investimento.	Necessária maior purificação do óleo. Baixo tempo de vida das membranas.

Aproximadamente 88% dos custos associados à produção de biodiesel estão relacionados ao valor da matéria-prima. Para garantir a viabilidade econômica e a sustentabilidade ambiental é necessário desenvolver processos que permitam usar uma maior variedade de matéria-prima, incluindo óleos de baixa qualidade e que não sejam usados como fontes de alimentos (ARANSIOLA *et al.*, 2014). Dependendo da origem da matéria-prima, o biodiesel pode ser classificado em primeira, segunda, terceira ou de quarta geração.

O biodiesel de Primeira Geração é produzido a partir de matérias-primas comestíveis. Esta característica oferece alguma competição em relação a produção de alimentos e, em algumas regiões produtoras, pode representar dificuldades quanto ao fornecimento de alimentos. Entretanto, algumas oleaginosas que são amplamente cultivadas não são usadas como fonte de alimento. Quando o biodiesel é produzido a partir destas pode ser chamado de biodiesel de Segunda Geração.

A aplicação de oleaginosas não comestíveis para a produção de biodiesel pode promover uma maior competitividade em relação à escolha das áreas cultivadas, as quase poderiam ser dedicadas à produção de alimentos e, desta forma, intensificar a pressão ambiental por ampliação das fronteiras agricultáveis. (ARO, 2016; SINGH *et al.*, 2020).

O biodiesel de Terceira Geração é produzido com óleos e gorduras residuais e microalgas. Este possui a vantagem de não competir com o fornecimento de alimentos e contribuir para o sequestro de carbono atmosférico. Todavia ainda necessitam de maiores investimentos tecnológicos para superar as dificuldades de produtividade. (ARO, 2016; SINGH *et al.*, 2020)

A quarta geração de biodiesel está relacionada a fontes sintéticas, com a produção por processos fotobiológicos solares e eletro-combustíveis. Os biocombustíveis solares são produzidos pela conversão direta da energia solar em biodiesel. Estes métodos ainda necessitam de maior maturidade tecnológica para uma aplicação comercial. (CAMERON; BASHOR; COLLINS, 2014)

Para a produção de biodiesel usando matéria-prima vegetal podem ser utilizadas mais de 350 espécies vegetais. Contudo, algumas delas podem competir com o fornecimento de alimentos ou exigir condições de cultivo que aumentem a pressão sobre o meio ambiente; como a necessidade de terras muito férteis e grande demanda de água. (ATABANI *et al.*, 2012)

As principais fontes de óleos vegetais para produção de biodiesel de primeira geração são os óleos de castanhas, coco, milho, algodão, avelã, mostarda, oliva, palma, pistache, rabanete, colza, farelo de arroz, soja e girassol (SINGH *et al.*, 2020). No Brasil, as principais fontes de matéria-prima vegetal são os óleos de soja, algodão, amendoins, girassol e canola; sendo utilizada também gordura animal e óleos residuais (RIBEIRO; RAIHER, 2013).

A cultura do algodão é muito favorável como fonte de óleo para a produção de biodiesel. Um dos subprodutos da cotonicultura é o caroço do algodão, sendo seu uso comercial voltado para a produção de óleo; promovendo ganhos extras aos produtores (VARÃO *et al.*, 2018). Vale ser destacado que a combustão do biodiesel produzido com óleo de sementes de algodão é potencialmente menos tóxica que as demais fontes de matéria-prima (PANG *et al.*, 2006; SONG *et al.*, 2011) com alguma redução de emissão de monóxido de carbono em comparação com os demais óleos vegetais (D'AGOSTO *et al.*, 2017; NABI; RAHMAN; AKHTER, 2009; SHEHATA, 2013).

Alguns estudos já demonstram a viabilidade técnica sobre o uso de catalisadores heterogêneos, sejam ácidos ou alcalinos, para a reação de transesterificação (YAN *et al.*, 2010). Dentre as possibilidades, os catalisadores heterogêneos, notadamente os mais investigados são os desenvolvidos com zeolitos, óxidos metálicos, sólidos lamelares sintéticos, silicatos, sólidos carbonosos e argilominerais (ARANSIOLA *et al.*, 2014; ĐẶNG; CHEN; LEE, 2017).

Algumas rotas de síntese para produção de catalisadores sólidos podem ser demasiadamente complexas, com muitas etapas de processos, e eventualmente usam reagentes de alto custo; tornando o uso comercial deste limitado ao alto valor agregado do produto da reação. No caso específico da produção de biodiesel os custos com catalisadores devem ser baixos pois, desta forma, garantirá sua viabilidade econômica. (de LIMA; RONCONI; MOTA, 2016)

Uma alternativa para reduzir os custos e a complexidade da síntese dos catalisadores é a aplicação de argilominerais, pois estes exibem vantagens, tais como: i) baixo custo; ii) podem ser modificadas quimicamente de maneira simples; iii) exibem propriedades físicas e físico-químicas naturais de interesse à síntese de catalisadores; iv) há uma grande variedade de espécies minerais com propriedades distintas e v) podem ser facilmente reciclados.

Diversos tipos de argilominerais podem ser utilizados como catalisador na reação de transesterificação, tais como: caulinita, halosita, clinoptilóite, montmorillonita, vermiculita e zeólitas (naturais ou sintéticas). Os minerais do Grupo das esmectitas, em especial a montmorillonita, são amplamente investigadas devido à sua disponibilidade, baixo custo e facilidade para manipular suas propriedades (ALVES *et al.*, 2014; DEGIRMENBASI; BOZ; KALYON, 2014).

Algumas investigações usam argilas como catalisador da transesterificação com metanol. Por sua vez, os estudos sobre catalisadores a base de argilas dedicados a transesterificação etílica são pouco conclusivos, ainda sendo necessária alguma atenção para melhorar as taxas de conversão e imprimir condições reacionais mais adequadas à aplicação industrial (MARDHIAH *et al.*, 2017; PINTO *et al.*, 2005; SITEPU *et al.*, 2020).

A demanda por biodiesel deve alcançar 424 milhões de toneladas de equivalente de petróleo (tep) até 2030, passando a contribuir com 3,3% com a Matriz Energética Brasileira. Esta demanda equivale a aproximadamente 18 bilhões de litros de biodiesel produzidos até 2030, sendo ainda necessário implementar sistemas e processos que consigam suprir a demanda estimada, visto que a capacidade industrial instalada para produzir biodiesel em 2007 era de 9,2 milhões de metros cúbicos (25,6 mil m³/dia) (EPE; MME, 2019).

Devido ao crescente consumo de biodiesel é necessário diversificar as fontes de matéria-prima para suprir a demanda sem comprometer a manutenção das florestas. A Figura 2.2 exibe a contribuição percentual das fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel brasileira

entre os anos de 2011 e 2020. O óleo de sementes de algodão é a segunda maior fonte de óleo vegetal para a indústria do biodiesel brasileira e a soja desponta como a maior contribuição. Outras fontes¹, são mais usadas a partir de 2015 com crescente incremento às matérias-primas para biodiesel (ANP, 2021; MME/EPE, 2020; VARÃO *et al.*, 2018).

A indústria de produção de etanol é ampla e permite expansão de maneira proporcional ao consumo, como vem ocorrendo ao longo dos anos. Desta maneira, o uso de etanol como fonte de álcool para produção de biodiesel é uma realidade no que se refere à disponibilidade de matéria-prima. Dessa forma, a produção de etanol é um parâmetro a ser considerado quando se deseja analisar a possibilidade de substituição do metanol na rota de produção de biodiesel (BORDONAL *et al.*, 2018; MME/EPE, 2020).

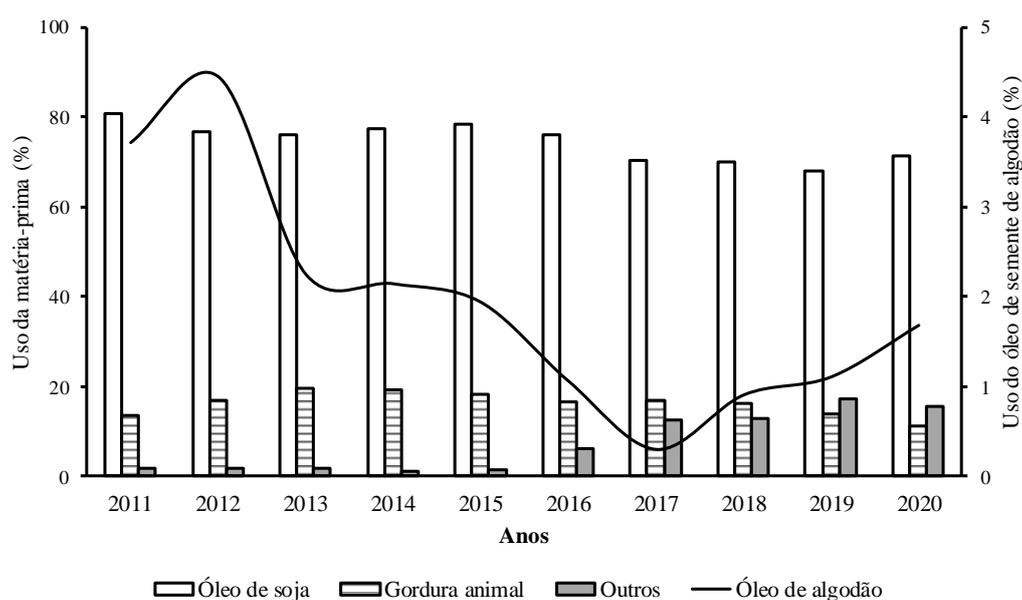


Figura 2.2 - Evolução da produção de biodiesel por fontes de matéria-prima. (Adaptado de ANP, 2021).

¹ Inclui óleo de palma, óleo de amendoim, óleo de nabo-forrageiro, óleo de girassol, óleo de canola, óleo de milho, óleo de palmiste, óleo de fritura usado e outros materiais graxos.

O uso de uma fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel renovável e que promova baixa pressão ambiental é de notória relevância no cenário energético. Desta maneira, o etanol é uma fonte adequada de álcool, pois é proveniente de uma fonte renovável na qual a infraestrutura industrial brasileira está plenamente adaptada à sua produção (ANP, 2021).

O óleo de algodão é um subproduto da produção de algodão, não competindo por áreas de cultivo de alimentos e a cotonicultura pode ser implementada em regiões de clima quente e com baixa capacidade hídrica. (DESER, 2007)

A produção industrial de biodiesel usa aproximadamente 88 toneladas de catalisador homogêneo (NaOH) para obter 8.000 toneladas de biodiesel. Entretanto são usadas apenas 5,7 toneladas de catalisador sólido heterogêneo (MgO suportado) para 100.000 toneladas de biodiesel, tornando o uso de catalisadores heterogêneos muito mais vantajoso. (TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHARI, 2013)

O uso de biodiesel metílico contribui com o aumento nas emissões de NO_x e CO (SIVARAMAKRISHNAN; RAVIKUMAR, 2014). Entretanto são observadas expressivas reduções na emissão de particulados, hidrocarbonetos e SO₂. (MIRANDA *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2017). Especialmente para biodiesel etílico é observado menos emissão de NO_x do que o metílico, o que torna as investigações sobre a produção de biodiesel etílico ainda mais empolgante (D'AGOSTO *et al.*, 2017).

2.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O interesse pela produção comercial de combustível de origem vegetal tem seu início marcado pela invenção do motor de ciclo diesel, desenvolvido por Rudolph Diesel em 1911. Estes motores usam óleo vegetal natural como fonte de combustível, embora apresentaram algumas dificuldades relacionadas, dentre outras, à elevada viscosidade destes. Motivado a melhorar o funcionamento destes motores, o cientista belga George Chavanne, depositou em 1937 a patente intitulada “Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation

comme carburantus” que descreve métodos de produção de “biodiesel” (CHAVANNE, 1937; OTERA, 1993; PINTO *et al.*, 2005).

O cientista Expedito Parente, em função da intensa produção agrícola brasileira, desenvolveu em 1977 o primeiro processo industrial para produção de biodiesel. No ano de 1987, na Austrália, foram instaladas duas pequenas plantas-piloto de produção de biodiesel, no Instituto Federal de Engenharia Agrícola em Wieselburg e na Escola Agrícola em Silberberg. A partir de 1991 começou a produção de biodiesel nos Estados Unidos na cidade do Kansas - Missouri e a partir de 1992 a produção comercial de biodiesel começou a ganhar notoriedade em toda a Europa (GUO; SONG; BUHAIN, 2015)

No caso do Brasil a produção de biodiesel é notoriamente uma questão estratégica para gestão da matriz energética. A política de gestão de combustíveis prever a adição de biodiesel ao diesel mineral em proporções crescentes ao longo do tempo. Este percentual será de 11% em 2020, podendo chegar a 15% em 2023 (CNPE, 2018; MME, 2020). O uso obrigatório de biodiesel em diesel mineral demanda maior produção de biodiesel, incluindo o Brasil entre os maiores de produtores de biodiesel do planeta (KARMAKAR; HALDER, 2019).

Biodiesel pode ser obtido por rotas industriais catalíticas ou não-catalíticas, como sumarizada na Figura 2.3 (MARWAHA *et al.*, 2018). Os catalisadores heterogêneos dedicados à produção de biodiesel podem ser alcalinos, ácidos, enzimáticos ou mesmo mistos (alcalino/ácido) (RAMOS *et al.*, 2011). Os catalisadores ácidos permitem o uso de matéria-prima de menor qualidade, exigindo por outro lado condições reacionais críticas, com temperaturas que podem superar os 200°C e razão molar álcool/óleo tão elevada quanto 65:1. Condições bem mais amenas são obtidas com a transesterificação em meio alcalino (ALVES *et al.*, 2014; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

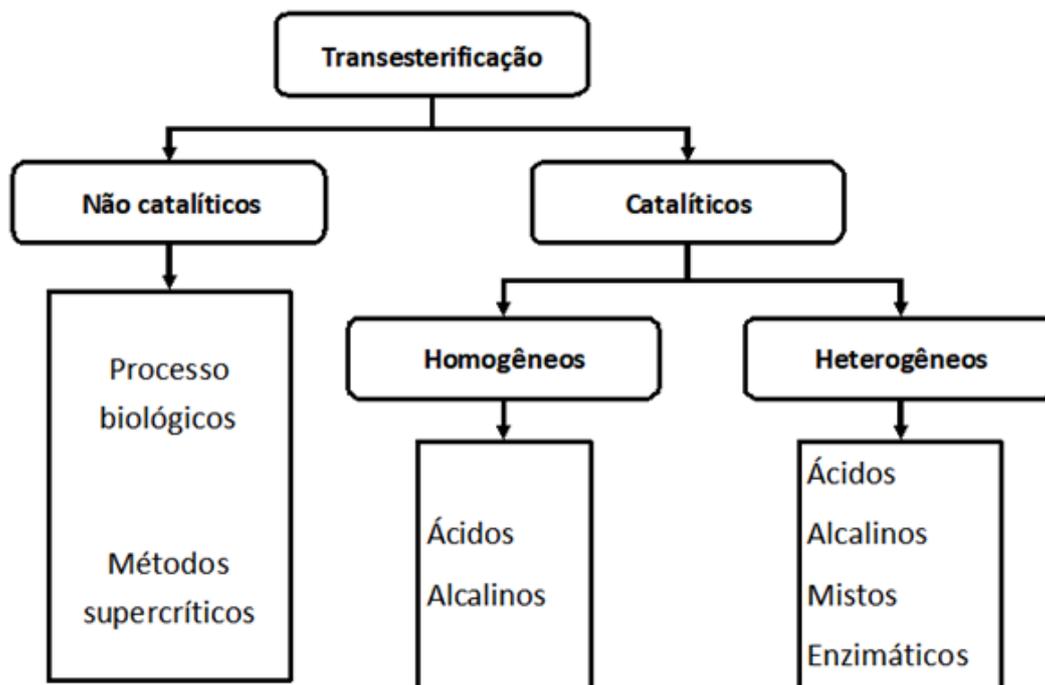


Figura 2.3 - Classificação da reação de transesterificação (Adaptado de MARWAHA *et al.*, 2018).

Na catálise enzimática ocorre o uso de substrato biológico, que libera as enzimas necessárias à transesterificação em condições de baixa temperatura e em pH próximo da neutralidade (PEDRO *et al.*, 2018; YUZBASHEVA *et al.*, 2014). A vantagem em se utilizar a catálise enzimática nas reações de transesterificação é que a glicerina produzida apresenta alto grau de pureza, entretanto, os custos operacionais ainda podem ser proibitivos (FONSECA *et al.*, 2019; YUZBASHEVA *et al.*, 2014).

Os sólidos mistos são promissores pois oferecem sítios ativos com caráter alcalino e ácido. No entanto, podem apresentar alguma dificuldade em relação aos processos de síntese e estabilidade térmica; os quais podem ser superados com alguma investigação (RAMOS, M. *et al.*, 2008; SIMONETTI, 2011).

Os catalisadores com caráter alcalino possuem sítios ativos do tipo básicos de Brønsted-Lowry em sua superfície, os quais facilitam a interação entre o álcool utilizado com o agente da transesterificação; favorecendo a formação de alcóxidos devido à troca catiônica com a superfície do catalisador (HATTORI, 2015). Notadamente os catalisadores alcalinos fornecem

taxas reacionais de até 4000 vezes mais rápida que os catalisadores ácidos (FUKUDA; KONDO; NODA, 2001).

Os catalisadores heterogêneos vêm sendo usado com algum sucesso na transesterificação de óleos e gorduras. Alguns sólidos são usados para esta finalidade, como zeólitas, sílica, óxidos, carbetos e minerais; podendo serem funcionalizados com metal de transição ou compostos não metálicos, obtendo características superficiais alcalinas, ácidas ou mesmo mistas (ATADASHI *et al.*, 2013; SEMWAL *et al.*, 2011).

A transesterificação pode ocorrer via catálise ácida. Neste caso, uma carbonila, de um triacilglicerídeo, sofre um ataque eletrofílico do H^+ , formando um carbocátio. Este então sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do álcool formando um composto intermediário. Neste caso, o composto intermediário é um diacilglicerídeo e um éster graxo, juntamente com a regeneração da espécie H^+ . Ao final do processo há formação de monoacilglicerídeos e glicerol (MANSIR *et al.*, 2017; MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013).

Os catalisadores sólidos contendo ácidos de Brønsted são os mais utilizados neste tipo de catálise. Dentre estes incluem-se as zeólitas, óxidos mistos (sílica-alumina, poliestireno sulfonado, resinas de troca iônica) e heteropoliácidos (LOTERO *et al.*, 2005). A síntese de catalisadores de ácidos puros de Lewis e ácidos puros de Brønsted são promissores. Entretanto, a obtenção de ácidos puros de Brønsted é mais difícil de ser alcançada (WILSON; CLARK, 2000).

Os catalisadores homogêneos com base de Brønsted usados para transesterificação são os hidróxidos e alcóxidos de sódio ou de potássio. Desse modo, as argilas também podem ser manipuladas de forma a adquirir tais propriedades (ERTL *et al.*, 2008). A Figura 2.4 exemplifica a transesterificação com catalisador alcalino (MENEGHETTI; MENEGHETTI; BRITO, 2013). Esta reação ocorre em etapas, sendo:

- i) Inicialmente ocorre a formação de íons alcóxido (RO^-), através da transferência de prótons do álcool para a base usada como catalisador;
- ii) O íon alcóxido ataca a carbonila da molécula de triglicerídeo, formando um intermediário;
- iii) A molécula intermediária é rearranjada para formar ânion de diglicerídeo e uma molécula de éster de alquila (biodiesel);
- iv) O ânion de diglicerídeo retira o próton que havia sido capturado pelo catalisador básico, e assim é gerada uma molécula de diglicerídeo e regenera o catalisador básico;
- v) O catalisador básico fica livre para mais um ciclo de reação. Outra molécula do álcool vai reagir com o catalisador formando novamente um alcóxido que vai atacar o diglicerídeo em um novo ciclo catalítico é iniciado.

A transesterificação usando catalisadores heterogêneos é amplamente investigada por reação em batelada. Alguns estudos sugerem o uso de processos contínuos com catalisadores heterogêneos que permitem aprimorar a produção, facilitando o monitoramento de processo, minimizando etapas com a separação dos produtos e reduzindo etapas de purificação do biodiesel; além de demandar menos espaço físico para instalações industriais (IGLESIAS *et al.*, 2014; TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHERI, 2013).

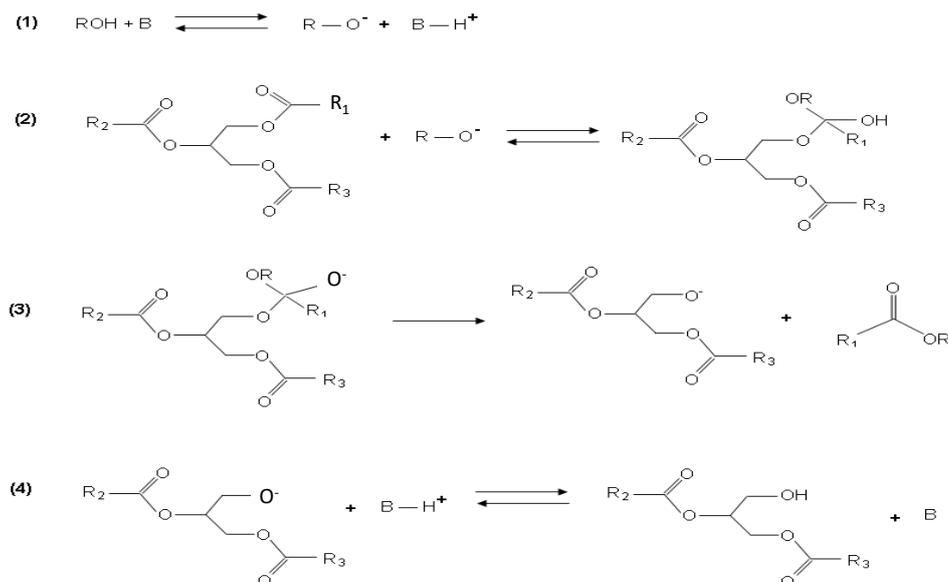


Figura 2.4 - Mecanismo da reação de transesterificação com catalisador heterogêneo de base forte (Adaptado de YAN *et al.*, 2010).

Os micro reatores em processo contínuo também são usados em estudos de bancada, facilitando a análise por incorporação de sensores como infravermelho próximo (RICHARD *et al.*, 2013; SANTANA; SILVA; TARANTO, 2019).

O uso de reatores de ultrassom é um promissor campo de estudos para a transesterificação em processo contínuo (VELJKOVIĆ; AVRAMOVIĆ; STAMENKOVIĆ, 2012). Contudo, a despeito bons resultados em escala laboratorial, as técnicas usando ultrassom exibem algumas dificuldades para aplicação em larga escala. Por exemplo, a geração adequada de ultrassom e cavitação, que garanta a homogeneização e emulsificação dos reagentes (LUO; FANG; SMITH, 2014).

Para uso dos catalisadores em processos contínuos normalmente é necessário ajustar a granulometria destes, como, por exemplo, formando briquetes (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2014) ou aglomerados (MELERO *et al.*, 2014; ZEMPULSKI *et al.*, 2020). Desta forma qualquer sólido que seja possível ajustar a granulometria poderá ser usado.

Podem ser identificadas duas estratégias principais para a transesterificação com catalisadores sólidos em processo contínuo. Uma estratégia consiste em incluir o catalisador

como fase móvel e a outra é usando o catalisador como fase estacionária. A Figura 2.5 exemplifica estas possibilidades.

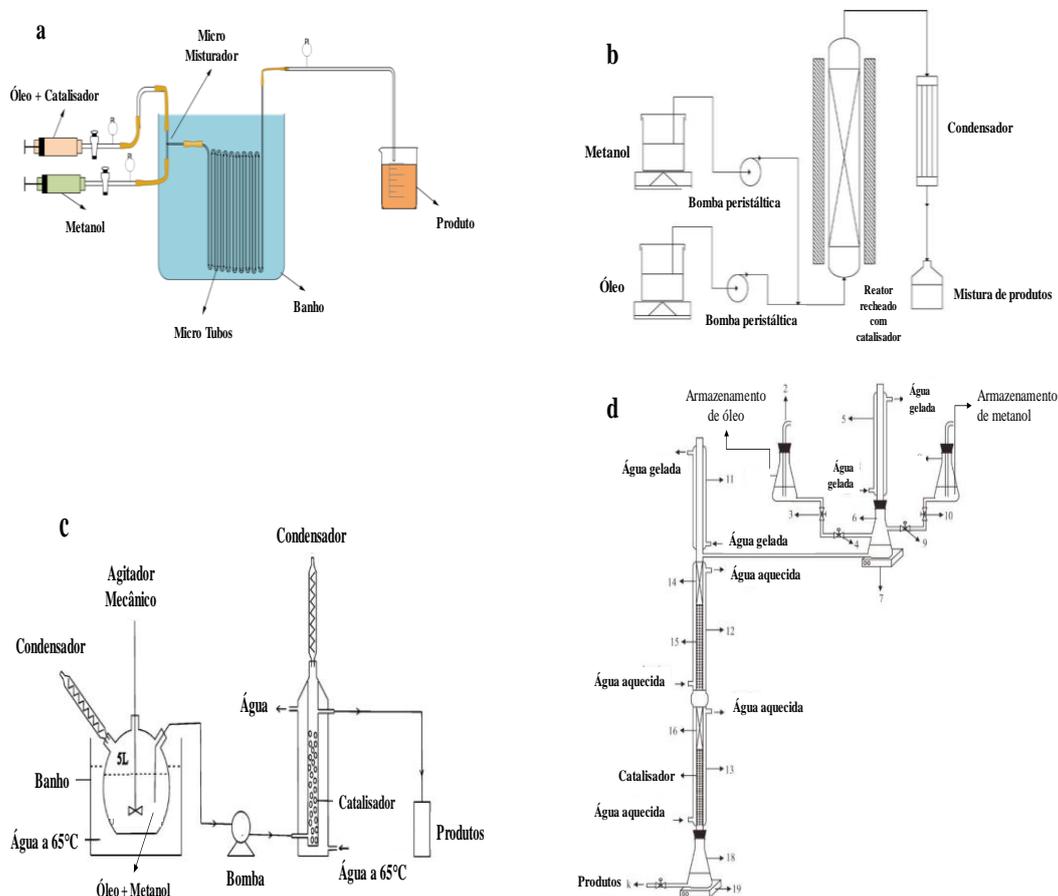


Figura 2.5 - Exemplos de arranjos experimentais com reatores contínuo para transesterificação. (Adaptado de a: AGHEL *et al.*, 2017; b: NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2011; c: LIU *et al.*, 2011; d: PRADANA *et al.*, 2017).

Materiais orgânicos, como algas marinhas, podem ser usadas para a síntese de catalisadores. Uma alga marinha foi aquecida a 900°C para obter um composto de CaO e MgO. Este catalisador foi injetado conjuntamente com o óleo de soja e em paralelo foi introduzido o metanol em um micro reator previamente aquecido a 60°C, como exemplificado na Figura 2.5-a. A transesterificação assim realizada alcançou 93% de conversão com tempo de residência de 10 min. Neste processo é necessário separar o catalisador dos produtos, o que pode apresentar algumas dificuldades operacionais (AGHEL *et al.*, 2017).

O uso de catalisadores em fase estacionária permite maior versatilidade ao processo. A adição separada de óleo vegetal e metanol em um reator de leito recheado, previamente aquecido a 60°C, é exemplificado na Figura 2.5-b. Com esta estratégia foi possível obter conversão do óleo de dendê acima de 95%, sendo necessário apenas remover o excesso de metanol; otimizando o processo de purificação (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2011). Outra forma simples de usar reator de leito recheado é homogeneizar e aquecer previamente os reagentes e, em seguida, introduzir no reator catalítico em fluxo ascendente (200 mL.h⁻¹), como exemplificado na Figura 2.5-c; onde foi possível obter 99% de conversão (LIU *et al.*, 2011).

Uma forma de otimizar a introdução de reagentes no reator é apresentada na Figura 2.5-d. Os reagentes podem ser previamente misturados, homogeneizados e aquecidos e depois injetados em fluxo descendente no reator previamente aquecido. Após 400 min de reação foi possível alcançar 83% de conversão do óleo de palma com o metanol (PRADANA *et al.*, 2017).

Processos contínuos também podem ser usados para a transesterificação etílica usando catalisadores heterogêneos (LIU *et al.*, 2011). Os estudos de Ngamcharussrivichai (2011) usando óxidos (MgO/CaO/Al) na forma de briquetes alcançou 85% de conversão do óleo de palma, com velocidade espacial líquida por hora de 2,12 h⁻¹. Em outro estudo usando também óxidos (ZnO/Al) em reator de leito fixo, com tempo de residência de 5 h, foi possível alcançar 80% de conversão do óleo de soja (SILVA, F. *et al.*, 2014).

Na França, há uma planta comercial de produção de biodiesel que usa catalisador heterogêneo denominada de processo *Esterfif*, representado na Figura 2.6.

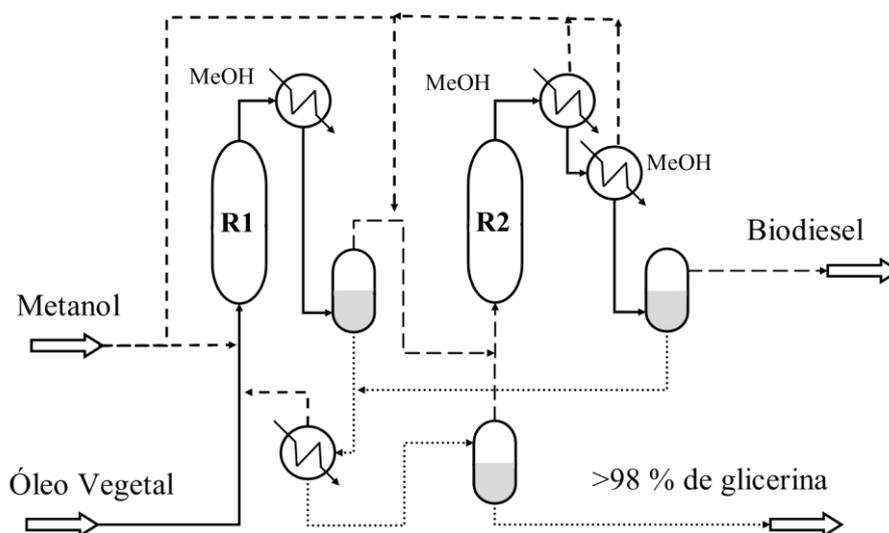


Figura 2.6 - Processo *Esterfif* com catalisador heterogêneo (Adaptado de BOURNAY *et al.*, 2005).

O processo *Esterfif* usa um catalisador heterogêneo de óxido misto espinélio/zinco/alumina, que elimina a necessidade de recuperação do catalisador e etapas de lavagem, reduzindo, assim, a produção de resíduos. Neste processo há dois reatores (R1 e R2) de leito fixo (CSTR) que opera com temperaturas que podem variar entre 210 a 230°C, com pressão entre 3 a 5 MPa e alimentados com óleo vegetal e álcool (fluxo de 0,3 a 3 h⁻¹). O excesso de álcool é removido por etapas parciais de evaporação e condensação. Em seguida, os ésteres e o glicerol são separados, podendo alcançar uma conversão de 97% (BOURNAY *et al.*, 2005; TALEBIAN-KIAKALAIEH; AMIN; MAZAHARI, 2013; YAN *et al.*, 2010).

2.2 ARGILAS

Há uma clara distinção entre o termo “Argilas” e “Argilominerais”. O primeiro é utilizado para designar um depósito sedimentar proveniente da ação do intemperismo e o segundo está relacionado a uma estrutura bem definida e com propriedades distintas as quais podem ser utilizadas para classificação (BERGAYA; LAGALY; BENEKE, 2006).

O termo “argila” é utilizado para designar uma rocha finamente dividida, constituída essencialmente por argilominerais geralmente cristalinos com elevado teor de partículas de dimensões menores que 2 μm e que, quando umedecida, tornam-se plásticas; além de possuir capacidade de troca catiônica, podendo conter minerais que não são considerados argilominerais (GRIM, 1942; MURRAY, 2007).

A maioria dos argilominerais tem sua gênese relacionada ao intemperismo químico de outros minerais de silicato, fazendo com que eles ocupem um dos maiores volumes dentre as rochas sedimentares, incluindo uma grande parcela do que chamamos de solos (LUTGENS; TARBUCK; TASA, 2012). A Figura 2.7 exhibe, de maneira sintética, a evolução geológica das rochas e dos minerais em diferentes ambientes geológicos e que propicia o surgimento de jazidas de argilas.

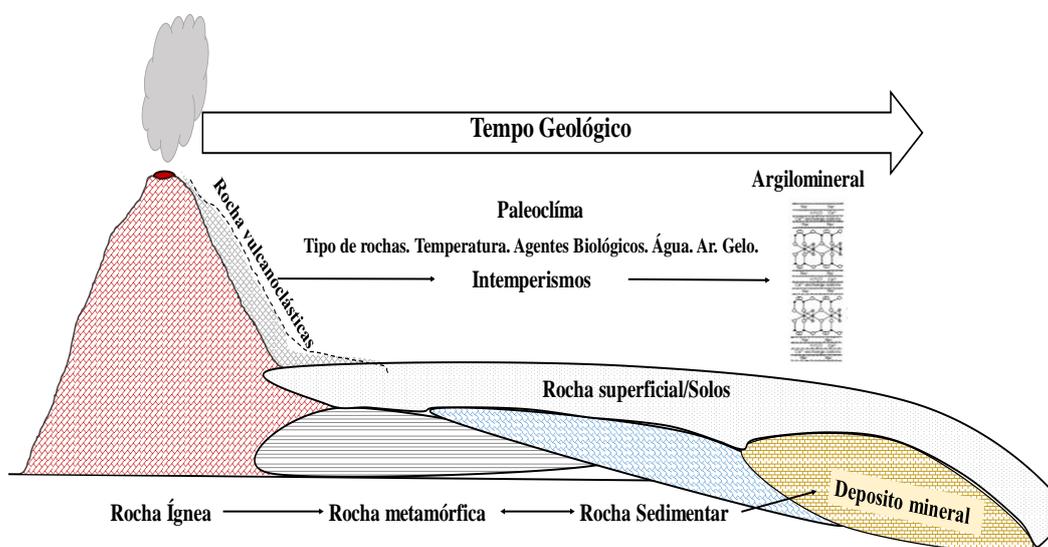


Figura 2.7 - Diagrama esquemático que descreve a formação de argilominerais (Adaptado de ZHOU; KEELING, 2013).

Os depósitos sedimentares constituídos prioritariamente de minerais de quartzo, feldspato, mica, argilominerais, vidro vulcânico, carbonato e óxidos de ferro, podem ser transformados através da diagênese, dentro da bacia sedimentar, em minerais mais estáveis

como os argilominerais. Os minerais como feldspato, mica, anfibólio e olivina são geralmente alterados para Caulinita, Montmorillonita, Ilita ou Serpentina (ZHOU; KEELING, 2013).

A Tabela 2.2 sumariza as principais classificações dos argilominerais em função da sua estrutura cristalina e diagêneses (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006; GRIM, 1942; JABER; KOMARNENI; ZHOU, 2013).

Tabela 2.2 - Tipificação de argilas. (BRIGATTI; *et al* 2006; GRIM, 1942; MURRAY, 2007).

Grupo	Características	Argilominerais
Dioctaédrico 1:1 Grupo da Caulinita	Estruturas dioctaédricas de camada 1:1. $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Caulinita. Diquita. Nacrita. Haloisita. Hisingerita
Trioctaédrico 1:1 Grupo do Serpentino	Camada trioctaédrica 1:1 ricos em magnésio. $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Lizardita. Antigorita. Crisotila. Amesita. Nepouita. Kellyita. Berthierina. Cronstedtita. Brindleita. Fraipontita. “Hydrotalcite”
Filossilicatos 2:1	Constituída por uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas opostas	Pirofilita. Talco. Brinrobertsita. Ilita. Micas (200 tipos)
Filossilicatos 2:1 Grupo das Esmectitas	Constituída por uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas opostas. A folha octaédrica é ocupada por cátions trivalentes.	Beidelita Nontronita. Volkonskoita. Montmorillonita. Hectorita. Saponita. Sauconita. Swinefordita
Filossilicatos 2:1 Grupo das Vermiculitas	Constituída por uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas opostas.	Vermiculitas
Filossilicatos 2:1 Grupo das Cloritas	A camada de filossilicatos 2:1 é constituída por uma folha octaédrica intercalada entre duas folhas tetraédricas opostas.	Cloritas trioctaédrica. Clinochlora. Nimita. Pennantita. Baileychlore. Cloritas. Donbasita. CookeitaSudoita. Ca-franklinfurnaceita
Amorfos	São alumino-silicatos hidratados com característica de argila. Ordenamento cristalino de curto alcance.	Alofânio. Imogolita
Paligorsquita / Sepiolita	Estrutura 2:1. Filossilicatos com duas camadas tetragonal. Minerais fibrosos.	Sepiolita. Paligorsquita. Ferropaligorsquita. Atapulgita

É possível identificar uma grande variedade de argilominerais, mas somente uma pequena parcela destes é utilizada intensivamente nos processos industriais, como por exemplo

a Caulinita, Montmorillonita, Talco, Vermiculita e Crisotila. Sendo ainda disponíveis comercialmente argilominerais raros ou de áreas restritas, como: Hectorita, Saponita, Diquita, Sepiolita, Alofânio, Montmorillonita branca (Na-Montmorillonita, Na-Hectorita, Na-Saponita), Haloisita e Atapulgita.

Devido a sua elevada área superficial e facilidade de obtenção, os principais argilominerais mais usados como catalisadores, quer seja natural ou quimicamente modificado, são a montmorillonita, Caulinita, Halosita e Hidrotalcita, A Figura 2.8 exibe as principais estruturas cristalinas desses argilominerais (FATIMAH; YUDHA, 2017; JIA *et al.*, 2015; NATSIR *et al.*, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2018).

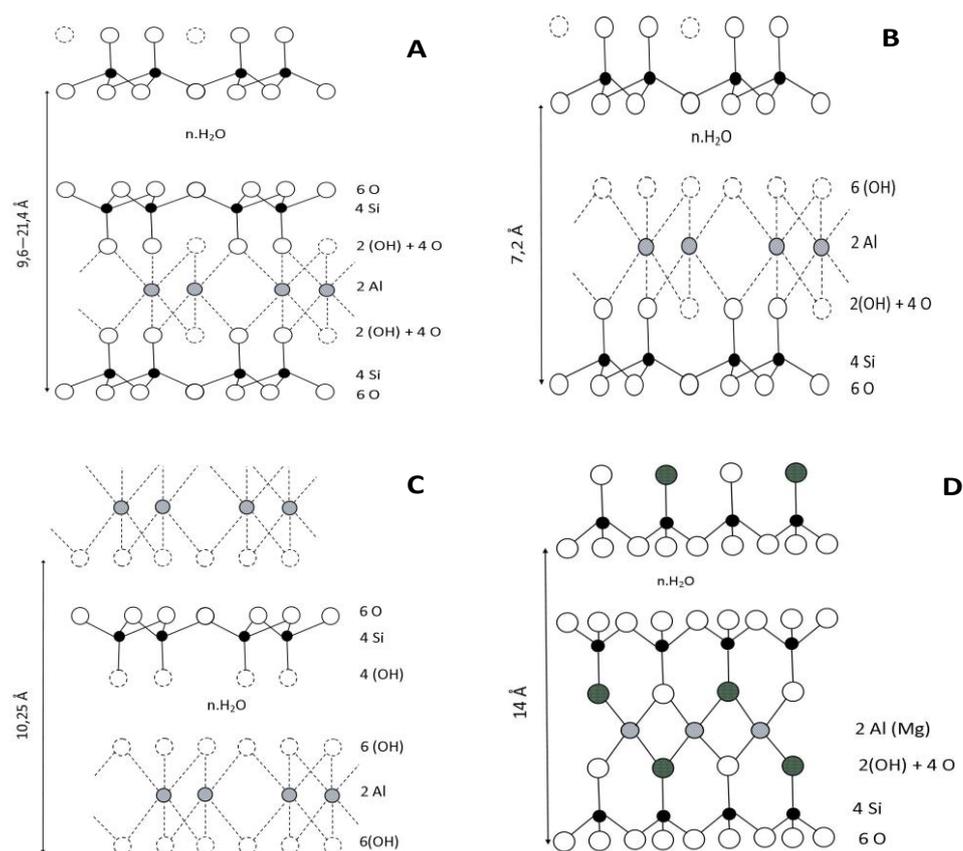


Figura 2.8 - Estrutura cristalina típica de alguns argilominerais. A: Montmorillonita. B: Caulinita. C: Haloisita. D: Hidrotalcita.

A Montmorillonita tem sua estrutura constituída por duas folhas de silicato tetraédrica, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênio comum às folhas, como

exemplificada na Figura 2.8-A. Na superfície destas são encontrados sítios ácidos de Lewis decorrentes do Al^{3+} superficiais insaturados. Tais sítios podem ser formados por átomos da borda da estrutura cristalina (folhas octaédricas e tetraédricas) ou por oligômeros de alumínio intercalados no espaçamento basal (MURRAY, 2007).

A presença de água mascara o caráter ácido natural da Montmorillonita, sendo necessário desidratá-la para evidenciar o efeito do ácido de Lewis associado ao Si-OH. Procedimentos de funcionalização aumentam a concentração relativa de Si^{4+} em relação a Al^{3+} , favorecendo a intensificação do seu caráter ácido (SPOSITO; PROST, 1982).

O caráter de ácido de Brønsted decorre da presença de ácido livre ou da dissociação de moléculas de água presentes no espaçamento basal coordenado por cátions adsorvidos. Quanto maior a concentração de cátions de pequeno diâmetro (Al^{3+} , Fe^{3+} ou Cr^{3+}) mais elevado será o efeito ácido (TYAGI; CHUDASAMA; JASRA, 2006).

A Caulinita é formada por camadas octaédricas e tetragonal empilhadas. Este arranjo simétrico é associado às camadas 1:1, como visualizada na Figura 2.8-B. A espessura da folha 1:1 pode alcançar 7,2 Å e o espaço entre as camadas têm 2,79 Å de espessura, o que permite sua fácil hidratação, visto que a molécula da água tem dimensão de 2,90 Å de diâmetro. A forma é hexagonal observada em imagens de microscopia eletrônica é devido aos arranjos de oxigênio nas folhas de silicato e hidróxido que fazem este mineral ser transparente e macroscopicamente exibem coloração branca (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007). É possível modificar as propriedades da Caulinita devido sua capacidade de adsorver moléculas orgânicas e/ou inorgânicas entre as camadas 1:1 e conseqüentemente aumentar a distância basal.

A Haloisita é considerada uma Caulinita hidratada, com forma de tubo oco, como apresentada na Figura 2.8-C. Esse mineral pode ser obtido naturalmente ou sintetizado. Existem formas diferentes de haloisita, como a haloisita-7 Å e haloisita-10 Å, sendo possível transformar

a 10 Å, que passa a 7 Å com o aquecimento a 50°C. Visto a similaridade deste mineral com a Caulinita é mais usual distingui-lo por meio da microscopia de varredura ou transmissão. Esse mineral tem maior capacidade de adsorção de água que a Caulinita. Os depósitos de haloisita pura, sem a presença da Caulinita, são raros como ocorrências na Nova Zelândia, Japão, Coreia do Sul, USA, França, Marrocos e Filipinas (PASBAKSHSH; CHURCHMAN, 2015).

A argila aniônica do tipo hidrotalcita é um hidróxido duplo lamelar que contém carbonatos intercalados entre as lamelas de hidróxidos de alumínio e magnésio, com fórmula teórica $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, conforme mostra a Figura 2.8-D; sendo aplicada em catálise heterogênea (RODRIGUES *et al.*, 2018).

A facilidade de síntese da hidrotalcita via co-precipitação de compostos alcalinos e uma fonte de carbonato como reguladores de pH, bem como a possibilidade de dopar com elementos específicos (lítio, bário, estrôncio, lantânio, ferro, cobalto, zinco e potássio) faz deste mineral objeto de algumas investigações para uso como catalisador em diversas reações (LIMA-CORRÊA *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2014; YADAV; KADAM, 2013). O método de impregnação também pode ser usado para síntese e incorporação de metais em hidrotalcita (CREASEY *et al.*, 2014). Este mineral sintético pode alcançar áreas superficiais tão elevadas quanto 312,6 m²/g (PRABU *et al.*, 2019).

Kalsilita é um feldspatóide que apresenta elevada concentração de potássio, que está associada a rochas alcalinas especiais do tipo kamafugito. A sua ocorrência natural é rara devido à elevada alterabilidade deste mineral em clima tropical (FERNANDES; LUZ; CASTILHOS, 2010). A kalsilita, sintética ou natural, pode ser utilizada para catalisar a reação de transesterificação ou esterificação.

Dentre os diversos métodos de síntese disponíveis para produção da kalsilita é amplamente investigado a alteração de algum mineral base (Caulinita e Feldspato) na presença de reagentes e condições específicas (NOVEMBRE *et al.*, 2018; YUAN *et al.*, 2018) ou pelos

métodos de sol-gel usando reagentes de alta pureza como fonte de sílica, alumínio e potássio (BOGDANOVICIENĖ *et al.*, 2007; WEN *et al.*, 2010; WEN; YAN, 2011).

2.3 TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR ARGILOMINERAIS

O uso de argilas para catálise heterogênea não é recente. Seu uso remonta aos trabalhos de Jöns Jacob Berzelius (1865) que relata sobre a capacidade de porcelana pulverizada conduzir à reação de hidrogênio com o oxigênio, formando água, e a reação de ácido sulfuroso com oxigênio, formando ácido sulfúrico em temperaturas inferiores às aquelas normalmente observadas à época (COELHO; SANTOS, 1988).

A aplicação industrial de argilas como elevada acidez foi investigada mais intensivamente devido à necessidade de reduzir custos com o craqueamento do petróleo nos anos 1960. Apesar destes estudos se mostrarem promissores a época, apresentaram dificuldades operacionais relacionadas a estabilidade térmica limitada a 200°C (PESQUERA *et al.*, 1991).

O trabalho de Fripiat e Cruz-Cumplido (1974) já relatava que as argilas podem desempenhar um papel muito importante em complexas transformações químicas. Entretanto, as funções catalíticas, paradoxalmente, seriam bastante simples e limitadas à acidez superficial e à formação de complexos catiônicos de superfície e transferências de carga (FRIPIAT; CRUZ-CUMPLIDO, 1974).

Para alquilações de Friedel-Crafts, as argilas vêm sendo utilizadas de modo eficiente devido a presença natural de sítios ácidos de Brønsted e Lewis e da possibilidade de intensificar a acidez com impregnação de zinco ou ferro (LASZLO, 1998). A montmorillonita, atapulgita e a vermiculita, sem pré-tratamento ou funcionalizadas, são usadas com eficiência para catalisar a transesterificação de etil acetoacetato e etil bezoilacetato, dentre outras reações (NAGENDRAPPA, 2011).

Nas últimas décadas o desenvolvimento de sólidos 2D vem recebendo atenção extraordinária da comunidade acadêmica (RUIZ-HITZKY; ARANDA, 2013). Há espécies

mineralógicas como os filossilicatos com camadas 2:1 e 1:1 que são sólidos 2D com características similares aos sólidos sintéticos. Notadamente são as argilas do Grupo da esmectita, caulinita e vermiculita as que são capazes de abrigar espécies orgânicas e inorgânicas entre suas camadas, produzindo sólidos com capacidade catalítica de alta eficiência (HEARD *et al.*, 2019; SAHEL *et al.*, 2020).

As argilas podem ser utilizadas como suporte de catalisadores ou utilizadas como catalisadores não-suportados. A preparação e ativação de catalisadores com argila é um amplo campo de investigação devido aos inúmeros fatores relacionados à fabricação nas quais as argilas apresentam alguma vantagem. Os fatores de fabricação de catalisadores nas quais as argilas podem ter algumas vantagens estão relacionados às metodologias de preparação, separação, secagem, tratamento térmico e resistência mecânica os quais influenciam na atividade catalítica, na estabilidade e seletividade dos catalisadores. A Figura 2.9 mostra estas técnicas sumarizadas (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2001; ERTL *et al.*, 2008).

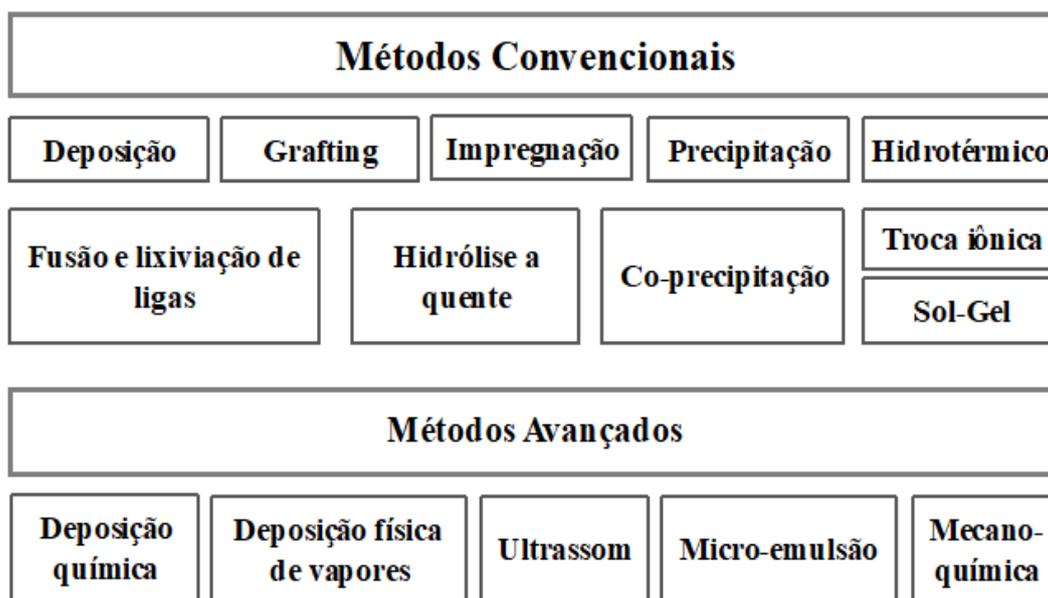


Figura 2.9 - Rotas de síntese de catalisadores (Adaptado de ERTL *et al.*, 2008).

Alguns minerais e argilominerais são usados com suporte para impregnação de íons. Comumente são relatados o uso de Montmorillonita, Serpentinita, Sepiolita, Vermiculita,

Perlita, Boemita, Caulinita, Sílica, zeolito natural, Bauxita, Grafita e óxidos diversos (YAN *et al.*, 2010). A impregnação de alguns íons em Montmorillonita é investigada com o objetivo de obter catalisadores de elevada alcalinidade, como por exemplo o uso de soluções contendo KF, K_2CO_3 , KOH, $C_2K_2O_4$, KBr e K_2CrO_4 (BOZ; KARA, 2009; CELANTE; SCHENKEL; de CASTILHOS, 2018; XIE; LI, 2006).

A técnica de impregnação é um procedimento simples e possivelmente o mais comum para dispersar uma espécie catalítica em um suporte, sendo muito usado com argilas. Eventualmente os termos “argila ativada” e “argila funcionalizada” são usados como referência a técnica de impregnação de argilas ou mesmo outras técnicas. Na impregnação uma solução aquosa contendo o precursor do elemento ou elementos catalíticos é adicionada lentamente ao suporte até que este seja saturado (BARTHOLOMEW; FARRAUTO, 2001). A montmorillonita é um argilomineral muito investigado para uso como catalisador da transesterificação e sua aplicação nesta reação apresenta conversão superior a 80% (KANSEDO; LEE; BHATIA, 2008, 2009; ZANETTE *et al.*, 2011).

Como exemplo da aplicação da montmorillonita como catalisador, pode ser citado os trabalhos de Ayoub, *et al.* (2016), que avaliaram a eficiência catalítica de uma Montmorillonita comercial, denominada de K10. Nestes estudos, a montmorillonita foi submetida a troca catiônica com KOH, sendo mantida em agitação e refluxo por 6 h, em seguida o sólido foi lavado para remoção do excesso de KOH e a ativação foi realizada a 450°C por 4 h. A Figura 2.10 exibe o rendimento obtido da transesterificação metílica com óleo vegetal.

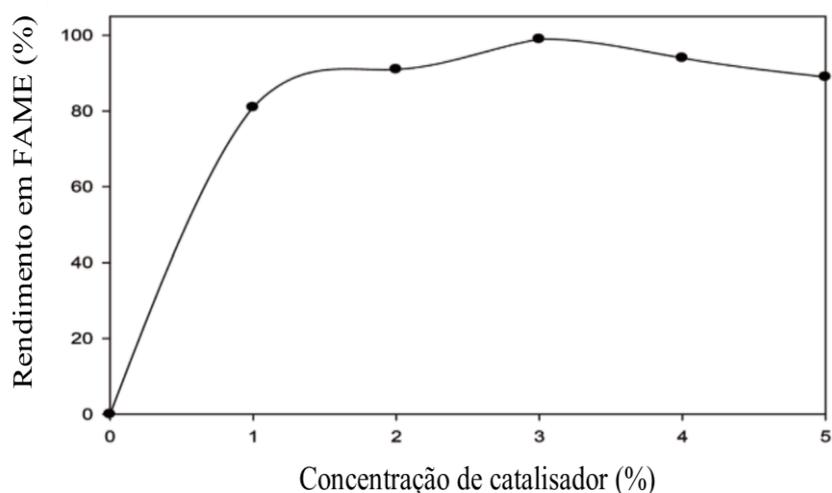


Figura 2.10 - Influência da concentração de catalisador e temperatura reacional (Adaptado de AYOUB *et al.*, 2016). Razão molar 15/1; tempo de reação 3 h; temperatura de reação 60°C.

A transesterificação metílica do óleo de palma usando este catalisador alcançou 98% de rendimento em ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) a 60°C de temperatura reacional, usando 3% em massa de catalisador (AYOUB *et al.*, 2016).

O método de impregnação por via úmida pode ser usado para incorporar elementos específicos a argila, como o zircônio (MUNIR *et al.*, 2019) e cobre (MUNIR *et al.*, 2021). Como exemplo pode ser mencionado o trabalho desenvolvido por Munir, *et al* (2019), no qual foi incorporado zircônio a uma montmorillonita para catalisar a transesterificação do óleo de sementes de *Lepidium perfoliatum* Linn. Para tanto, uma montmorillonita hidratada foi adicionada a uma solução contendo oxiclreto de zircônio. Após algum tempo a pasta formada foi seca, pulverizada e em seguida ativada a 500°C. O catalisador apresentou elevada reatividade por até cinco ciclos reacionais, obtendo rendimento de biodiesel superior a 80% em todos os ciclos reacionais; usando 3,5% de massa de catalisador, com razão molar óleo/metanol de 1/15, por 4 h de tempo reacional a 135°C (MUNIR *et al.*, 2019).

A técnica de mecanoquímica pode ser usada para obtenção de catalisadores eficientes. Usando esta técnica foi possível incorporar fluoreto de potássio a uma haloisita. Após trituração

da haloisita com fluoreto de potássio e ativação a 200°C por duas horas esta foi usada como catalisador.

A influência na concentração de fluoreto de potássio no rendimento da transesterificação do óleo de pinhão-manso foi investigada usando reator aquecido por micro-ondas (MW) e por banho térmico (Conv). O rendimento da reação é proporcional à adição de fluoreto de potássio, superando os 80% de conversão quando a concentração de KF é superior a 25%, como apresentado na Figura 2.11 (FATIMAH; YUDHA, 2017). Vale destacar que o rendimento da reação com aquecimento por banho térmico é superior ao aquecimento por micro-onda.

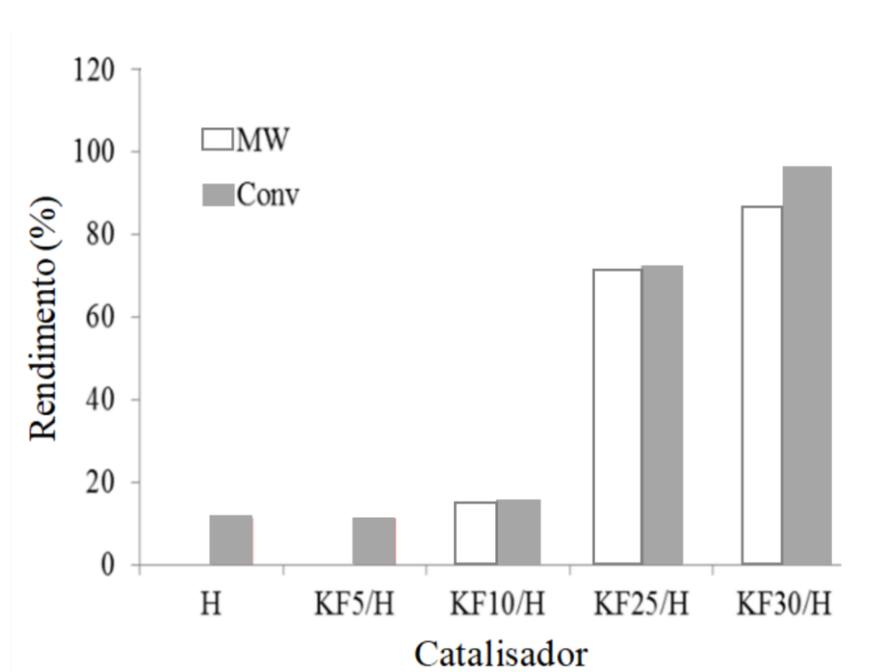


Figura 2.11 – Eficiência da reação de transesterificação em relação à concentração de fluoreto de potássio em haloisita (Adaptado de FATIMAH; YUDHA, 2017). Razão molar metanol/óleo = 8:1 e proporção catalisador/óleo = 1:30. **MW**: reação assistida por micro-ondas por 30 minutos. **Conv**: reação aquecida por banho térmico por 2 h.

A impregnação de argilas e outros minerais por fluoreto de potássio exibem características favoráveis ao seu uso como catalisador. A elevada alcalinidade observadas nestes, bem como alguma estabilidade química e mineralógica, fazem destes sólidos promissores catalisadores para a reação de transesterificação (AL-ZAINI *et al.*, 2011; JIA *et*

al., 2015). No processo de sínteses destes sólidos, se faz necessário a ativação térmica com temperaturas que podem variar entre 110°C (REZENDE, 2006) a 500°C (BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2013).

Os excelentes resultados observados com o uso de sólidos ativados por fluoreto de potássio podem estar associados dois processos. Uma possibilidade é a formação de sítios alcalinos gerados pelo ataque preferencial de F^- sobre a Si, Al e Fe presentes na estrutura dos minerais. Neste caso os sítios ativos assim gerados correspondem aos próprios F^- e aos átomos de oxigênio carregados negativamente, localizados em sua vizinhança; e à presença de cátions K^+ distribuídos em torno dos sítios ativos (ALVES *et al.*, 2014; MAJID *et al.*, 2007).

Outra possibilidade para explicar a elevada atividade catalítica destes sólidos está relacionada a elevada alcalinidade decorrente da presença dos grupos OH^- na estrutura dos minerais (especialmente as argilas) que podem ser substituídos parcialmente por F^- , produzindo desta forma sítios ativos básicos $M^- - F^- - K^+$ ($M = Al, Si$ ou Mg) e KOH . Por sua vez, as próprias moléculas de KOH podem reagir com a superfície do catalisador em uma segunda etapa, causando desprotonação de outros grupos OH , produzindo O^- e fixando K^+ (BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2013; JIANG *et al.*, 2013; LI; JIANG, 2018).

Alguns estudos fazem alusão às fases cristalinas formadas nos sólidos funcionalizados por fluoreto de potássio. É relatada a presença de $KMgF_3$ e $KAlF_4$ em hidrotalcita sintética funcionalizada por fluoreto de potássio. Estas fases cristalinas foram correlacionadas às fases ativas destes catalisadores (FATIMAH; RUBIYANTO; NUGRAHA, 2018; GAO *et al.*, 2008). Contudo, em hidrotalcita impregnada por fluoreto de potássio é relatada a formação de hidróxido de potássio superficial, o qual estaria relacionada a atividade catalítica destes na transesterificação (XU; LIU, 2011).

Os trabalhos para identificação de fases cristalinas em sólidos funcionalizados por fluoreto de potássio ainda são pouco conclusivos visto que os limites de detecção da técnica de

difração de raios-X, bem como a necessidade de consolidar estas hipóteses por técnicas analíticas mais sensíveis, como por exemplo a análise por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, análise de microsonda eletrônica e outras técnicas de espectroscopia molecular de alta resolução.

Alguns outros compostos de potássio são usados para funcionalizar sólidos dedicados a transesterificação. Notadamente, os sólidos ativados por KNO_3 , KOH , KI e K_2CO_3 são amplamente investigados devido a sua capacidade catalítica permitir conversões superior a 90% na transesterificação metílica. A atividade catalítica destes é associada à elevada alcalinidade, decorrente da presença da fase cristalina K_2O .

A presença de K_2O em sólidos ativados por K^+ foram identificados em paligorsquita (SHAN *et al.*, 2016; YE *et al.*, 2014), cinzas de carvão (LIU *et al.*, 2011), alumina (BOZ; KARA, 2009; SILVEIRA *et al.*, 2019), grafita (SUN; QIU; YANG, 2016), sepiolita (DEGIRMENBASI; BOZ; KALYON, 2014), alumina (XIE; LI, 2006), bentonita (SOETAREDJO *et al.*, 2011), zeolito natural (KUSUMA *et al.*, 2013) e perlita (MODIBA; OSIFO; RUTTO, 2014); todos estes como notória eficiência na conversão dos triglicerídeos em seus ésteres.

A hidrotalcita vem sendo funcionalizada por técnicas de impregnação ou co-precipitação de íons diversos como o potássio, bário, zinco, lítio lantânio e estrôncio. Cada um destes íons promove efeitos variados na atividade catalítica destes sólidos (LIMA-CORRÊA *et al.*, 2020; LIMA-CORRÊA; CASTRO; ASSAF, 2018; LIU *et al.*, 2014; MA *et al.*, 2016).

A hidrotalcita funcionalizada por fluoreto de potássio permite melhorar a eficiência da reação de transesterificação com metanol do óleo de pinhão-manso. A Figura 2.12 mostra a influência da concentração de fluoreto de potássio na eficiência do catalisador, usando aquecimento por micro-ondas e aquecimento por banho térmico (FATIMAH; YUDHA, 2017).

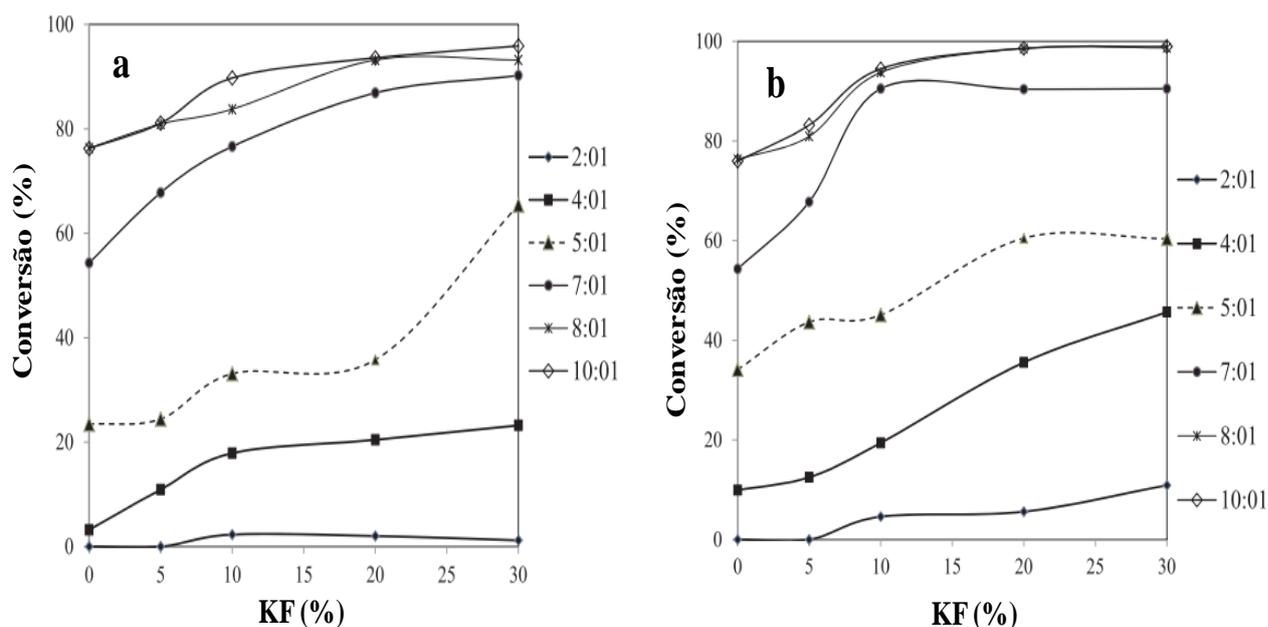


Figura 2.12 - Influência da concentração de KF na transesterificação metílica (Adaptado de FATIMAH; RUBIYANTO; NUGRAHA, 2018). **a:** aquecimento por micro-ondas. **b:** aquecimento por banho térmico e refluxo.

A transesterificação pode ser catalisada por sólidos de elevada acidez, alcançando altas taxas de conversão. Catalisadores com elevada acidez preparados com Montmorillonita e Boemita através da técnica de co-precipitação foram usados na transesterificação metílica do óleo de rícino e do óleo de pinhão-manso. Os resultados são similares para os dois minerais, alcançando conversão de 90% e 98%, respectivamente. O catalisador é produzido em etapas complexas para expansão basal, seguido de impregnação e finalmente precipitação de ácido clorossulfônico (NEGM, *et al.*, 2016; NEGM, *et al.*, 2017).

Uma Kalsilita natural impregnada com hidróxido de potássio (NOVEMBRE *et al.*, 2018) ou obtida pelo método de sol-gel (WEN; YAN, 2011) usada para transesterificação metílica do óleo vegetal obtém conversão em torno de 20%. Contudo, quando adicionado lítio (2,5% de Li) à kalsilita, a conversão é superior a 99% (WEN *et al.*, 2010). Esta atividade catalítica pode ser resultado da interação entre Li^+ e KAlSiO_4 para produzir mais sítios superbásicos do tipo Li-KAlO_2 , que é a fase ativa deste catalisador. Além disso, como os raios

atômicos de K^+ e Li^+ diferem, acarretando o deslocamento do K^+ que gera defeitos no cristalito e promovem o surgimento de novos sítios ativos com O^{2-} (WEN *et al.*, 2010; WEN; YAN, 2011).

A técnica de síntese mais utilizada é a impregnação, visto sua simplicidade e resultados excelentes, permitindo muita flexibilidade em relação ao tipo de sólido usado. A temperatura de ativação do catalisador pode variar entre 100°C a 600°C. A temperatura de síntese do biodiesel é um parâmetro de processo importante para garantir alta conversão. Para os trabalhos analisados, aproximadamente 65% das temperaturas usadas nos ensaios foram de no máximo 80°C para a transesterificação metílica aplicando catalisadores alcalinos, contudo, quando foram usados catalisadores ácidos a temperatura usada normalmente é superior a 100°C para alcançar alguma conversão.

2.3.1 *Transesterificação etílica catalisada por argilominerais*

Embora o metanol seja o álcool mais utilizado para a produção de biodiesel, o uso de etanol é uma alternativa viável. O etanol exibe algumas vantagens em relação ao metanol em processos industriais, como a baixa toxicidade, biodegradabilidade e ser obtido de fontes renováveis (SOUZA, 2015). Outra vantagem é que o biodiesel etílico possui maior índice de cetano e maior lubrificidade para os motores (ARANSIOLA *et al.*, 2014; YUSOFF; XU; GUO, 2014).

Alguns sólidos são investigados para serem usados como catalisador da transesterificação etílica, como os hidróxidos duplos lamelares (LDH's) (BOKADE; YADAV, 2007; LI; XU; RUDOLPH, 2009; LIMA-CORRÊA *et al.*, 2020), zeólitos (LI; RUDOLPH, 2008), óxidos (KAUR; ALI, 2014, 2015; KIM *et al.*, 2010; RUBIO-CABALLERO *et al.*, 2013), enzimas (RIBEIRO; SANTOS; ALMEIDA, 2012), material carbonoso (LIU *et al.*, 2011), minerais (NGAMCHARUSSRIVICHAI *et al.*, 2011; QUINTELLA *et al.*, 2012;

SILVEIRA *et al.*, 2019) e especialmente argilas (SANTOS *et al.*, 2015; ZEMPULSKI *et al.*, 2020).

Catalisadores de caráter ácido, com os produzidos por deposição de 10% heteropoliácidos, usando dodeca-tungstofosfórico (TPA) em Montmorillonita K10 foi usado com algum sucesso. O desempenho do catalisador foi testado a temperatura reacional de 170°C, com 5% de catalisador e razão molar de óleo/etanol de 1/15 e 8 h de tempo de reação. Nestas condições foi possível obter 68% de conversão do óleo de girassol. Neste mesmo estudo foi investigada a transesterificação nestas mesmas condições usando o metanol, n-propanol e n-octanol, obtendo-se conversões de 66, 72 e 78%, respectivamente (BOKADE; YADAV, 2007).

Catalisadores sintetizados óxidos podem ser também aplicados na transesterificação. Bentonita natural (NAT) e bentonita ácida (ACD) foram impregnadas por soluções individuais de $Zn_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ e $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, alcalinizada com NH_4OH . A reação foi realizada a 200°C e 330 psi, com razão molar álcool/óleo de 12/1 e 5% de catalisador. A melhor conversão (88%) foi obtida com o catalisador sintetizado com bentonita natural e $Zn_2(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, a qual teve a maior alcalinidade dentre os investigado (FARIAS *et al.*, 2015). Os catalisadores ácidos, mesmo com elevada temperatura reacional, apresentam baixa conversão.

Uma baixa conversão é observada na transesterificação etílica à temperatura reacional moderada. Uma argila funcionalizada por solução a $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de fluoreto de potássio e ativação a 110°C foi usada como catalisador da transesterificação do óleo de soja com etanol à temperatura reacional de 100°C (15% de catalisador, razão molar etanol/óleo de 15/1 e 4 horas de reação), alcançando apenas 63% de conversão. Vale destacar que apenas o uso de argila não funcionalizada não apresentou atividade catalítica, sugerindo que as fases cristalinas K_2FeF_4 identificadas no catalisador são responsáveis pelos sítios ativos (SANTOS *et al.*, 2015).

Uma boemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) previamente aquecida a 500°C e conformada na forma de cilindros ocos foi impregnada por carbonato de potássio e ativada a 500°C por 4 h e utilizado na transesterificação com etanol, com razão molar óleo/etanol de 1/12 e 5% em massa de catalisador por 2 h de reação. A Figura 2.13 sumariza os resultados (SILVEIRA *et al.*, 2019).

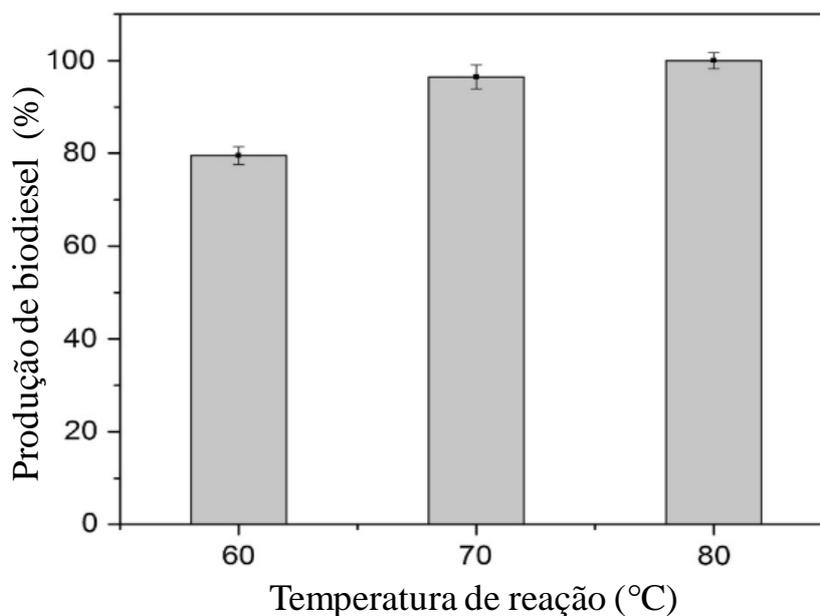


Figura 2.13 - Influência da temperatura na transesterificação etílica do óleo de girassol (Adaptado de SILVEIRA *et al.*, 2019). Catalisador extrudado usando: 35% K_2CO_3 /65% Boemita.

Pode-se perceber que a conversão é maior com o aumento da temperatura reacional, saindo de aproximadamente 80% a 60°C e alcançando aproximadamente 99% a 80°C . A fase ativa do catalisador pode ser associada a fase cristalina $\text{KAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$. A elevada conversão obtida com este catalisador é acompanhada de uma baixa eficiência catalítica com 0,27 g/g.h. Apesar da aplicação de um argilomineral, este é efetivamente usado apenas como uma fonte natural de alumina para a síntese de um sólido catalítico similar a um zeólito. (SILVEIRA *et al.*, 2019)

A hidrotalcita pode ser sintetizada de maneira a possuir íons de interesse em sua estrutura. Um catalisador foi sintetizado pela incorporação à estrutura da hidrotalcita (MgAl) de íons de potássio, bário, estrôncio e o lantânio. Estes foram então aplicados a

transesterificação etílica do óleo de soja a 50°C de temperatura reacional, com razão molar etanol/óleo de 6/1 e 4% de catalisador, com tempo reacional de 12 h. Os resultados são sumarizados na Figura 2.14, onde percebe-se que houve melhor conversão com os catalisadores sintetizados por estrôncio (Sr-MgAl) e bário (Ba-MgAl); podendo ser associado a elevada concentração de sítios alcalinos nestes catalisadores (LIMA-CORRÊA *et al.*, 2020).

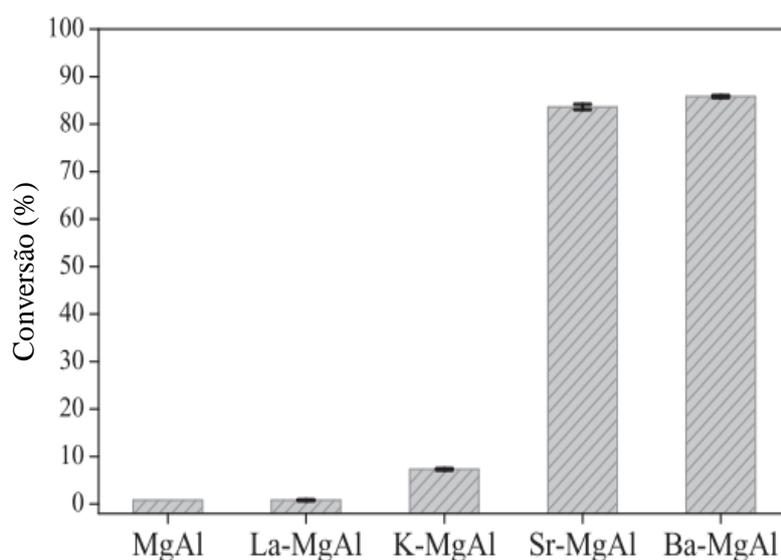


Figura 2.14 - Influência do tipo de íons incorporados na hidrotalcita na transesterificação etílica do óleo de soja (Adaptado de LIMA-CORRÊA *et al.*, 2020).

A bentonita funcionalizada por impregnação com solução a 1,7 mol.L⁻¹ de fluoreto de potássio e ativada a 200°C foi usada em processos contínuos, como exemplificado na Figura 2.15 . Este reator usou temperaturas entre 225 a 300°C e pressão de 20 Mpa.

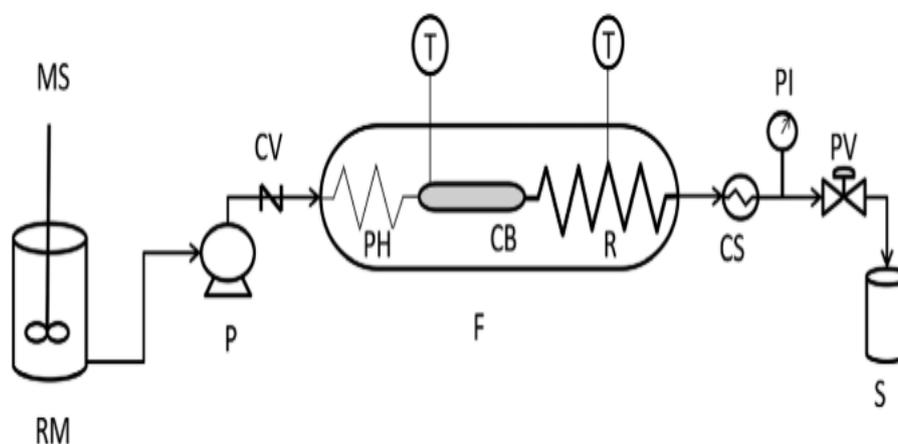


Figura 2.15 - Reator contínuo para transesterificação etílica com catalisador heterogêneo (ZEMPULSKI *et al.*, 2020). MS - agitador mecânico; RM- mistura de reação; P- bomba; CV- válvula de retenção; PH- pré-aquecimento; CB- leito catalítico; R- reator não catalítico; F- forno; T- Termômetro; CS- sistema de resfriamento; PI- indicador de pressão; PV- válvula de controle de pressão; S- amostra.

A eficiência do catalisador depende da temperatura reacional e do tempo de reação, como exemplificada na Figura 2.16

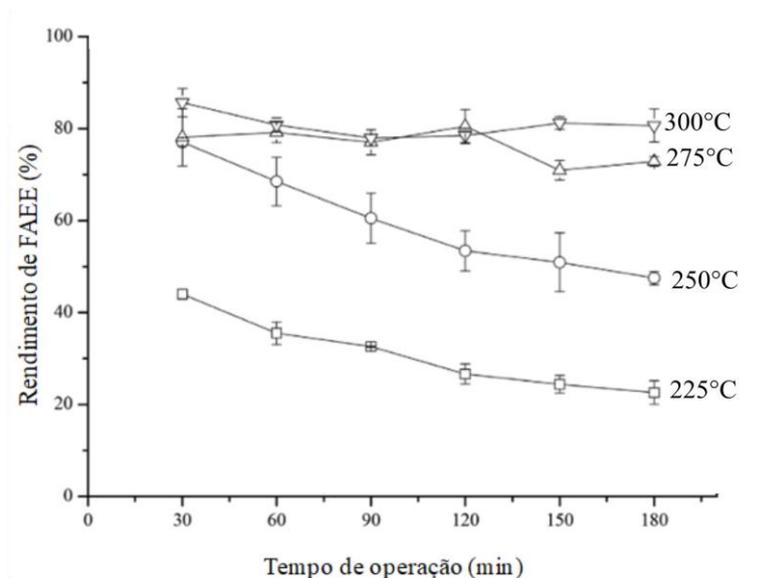


Figura 2.16 - Desempenho do catalisador na reação de transesterificação (Adaptado de ZEMPULSKI *et al.*, 2020). Pressão de 20 Mpa. Razão mássica óleo/etanol de 1/1. 2 g de catalisador.

Com o aumento da temperatura a 300°C foi possível obter até 89% de conversão. Contudo, foi verificada uma redução na eficiência com a redução da temperatura reacional. Em temperaturas mais baixas (225 e 250°C) é percebida uma queda mais acentuada na eficiência catalítica nas primeiras horas da reação. Este comportamento pode estar associado a temperatura crítica do etanol (243,2°C). Nestas condições a difusividade da mistura óleo/etanol estará mais próxima de um líquido do que um vapor, fazendo com que a reação ocorra apenas na superfície do sólido. Com o aumento da temperatura acima de 243,2°C há maior difusibilidade dos reagentes sobre o catalisador, garantindo assim uma melhor eficiência reacional.

O uso de etanol para transesterificação de óleos vegetais, óleos residuais e gorduras catalisadas de modo heterogêneo vem impulsionando a comunidade científica a produzir catalisadores cada vez mais eficientes e de baixo custo, procurando suprir a demanda da sociedade por fonte de combustíveis com menor impacto ambiental.

O uso de catalisadores heterogêneos ácidos, alcalinos e mistos para a transesterificação etílica é possível. Os catalisadores ácidos normalmente são mais eficientes em temperaturas reacionais próximas a 200°C, tempos de reação mais longos e razão molar álcool/óleo tão elevadas quanto 30/1. Apesar das condições reacionais pouco favoráveis são observadas conversões elevadas com grande variedade de óleos. A aplicação de catalisadores de sólidos alcalinos apresenta conversão maior e melhor eficiência do que os catalisadores ácidos a temperatura mais branda. A nível de comparação a Tabela 2.3 exhibe alguns resultados de conversão e eficiência catalítica (TOF).

Tabela 2.3 - Comparação da atividade catalítica e conversão.

Catalisador/ Reagentes	Álcool	Temperatura (°C)	Conversão a éster (%)	TOF (h ⁻¹)	Referências
Bentonita/KF	Metanol	65	99,0	6,4	(RANUCCI <i>et al.</i> , 2015)
Bentonita/KF	Metanol	50	89,1	3,6	(SILVA <i>et al.</i> , 2014)
Bentonita/Zn	Etanol	200	88,0	4,4	(FARIAS <i>et al.</i> , 2015)
Bentonita/KF	Etanol	100	63,3	1,1	(SANTOS <i>et al.</i> , 2015)
Montmorillonita (K-10) / Dodeca- Tungstophosphoric	Etanol	140	68,0	1,1	(BOKADE; YADAV, 2007)

A reação de transesterificação metílica alcança elevada eficiência em comparação a etílica. A reação com etanol exige maior temperatura reacional que a com metanol, seja aplicando um catalisador ácido ou mesmo alcalino. Para que a eficiência catalítica seja similar entre a reação com metanol ou etanol a temperatura reacional deve ser próxima a 200°C, o que pode dificultar alguma aplicação industrial.

2.4 CARACTERIZAÇÃO DE FASES OLEOSAS USANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Alguns estudos são dedicados ao desenvolvimento de metodologias analíticas rápidas e confiáveis para determinar as concentrações de ésteres (metílicos e etílico) de ácidos graxos em biodiesel.

A cromatografia gasosa (GC) é a técnica mais comumente adotada como padrão para a determinação do teor de ácidos graxos em biodiesel. Entretanto, alguma atenção vem sendo dada às técnicas espectroscópicas de infravermelho, como transformada de Fourier (FT-IR), por serem técnicas analíticas rápidas e de baixo custo e que requerem pouca ou nenhuma preparação de amostra (RABELO *et al.*, 2015; ROSSET; PEREZ-LOPEZ, 2019).

A descoberta dos espectros da região do infravermelho pelo astrônomo W. Herschel em 1800 iniciou um novo e próspero campo de investigação com aplicação em diversas áreas da

Ciência (HERSCHEL, 1800). Os espectros de infravermelho são tradicionalmente utilizados para investigar padrões de vibração com energia por fóton entre 255.10^{-21} a 199.10^{-24} J, o que equivale a frequências entre 384.10^{12} a 300.10^9 Hz. Este padrão energético das ligações é usualmente escrito como “número de ondas” (cm^{-1}), sendo tradicionalmente dividida em três regiões: Infravermelho próximo (12800 a 4000 cm^{-1}); Infravermelho médio (4000 a 200 cm^{-1}) e Infravermelho longínquo (200 a 10 cm^{-1}) (DERRICK; STULIK; LANDRY, 1999; ILHARCO, 1998).

A técnica de espectroscopia de infravermelho vem sendo amplamente usada para a caracterização de compostos orgânicos e inorgânicos. Esta técnica permite investigar alguns aspectos importante de compostos oleosos, biocombustíveis e combustíveis inorgânicos, como por exemplo determinar parâmetros da qualidade de biodiesel (BALABIN; SAFIEVA, 2011; da SILVA; QUINTELLA; MEIRA, 2017), identificar a presença de diesel mineral em biodiesel (GUARIEIRO *et al.*, 2008), quantificar biodiesel em óleos e gorduras (SALES *et al.*, 2019) e especificar grupos químicos em compostos oleosos (BALABIN; SAFIEVA, 2011).

O uso da técnica de infravermelho para estimar parâmetros qualitativos e quantitativos de biodiesel está normalmente associado a métodos estatísticos robustos, como análises de agrupamento hierárquico (HCA), análise de componentes principais (PCA) e construção de modelos de regressão múltipla que permitem exibir mais informação do que apenas os valores de posição ou de absorção de algumas bandas (RUSCHE *et al.*, 2014; TIRLA *et al.*, 2013). Estes métodos permitem estimar os parâmetros de qualidade normatizados para biodiesel (KNOTHE, 2006; LÔBO *et al.*, 2009).

A espectroscopia de refletância total atenuada (ATR) usada em FT-IR é considerado um método analítico convidativo, principalmente por causa de sua ampla aplicabilidade e simplicidade no monitoramento de reações químicas e identificação de grupos de ligações químicas. Os espectros de infravermelho médio podem fornecer uma grande quantidade de

informações sobre os grupos de ligações químicas. A Tabela 2.4 mostra alguns destes grupos orgânicos (ZHANG, 2012).

Tabela 2.4 - Grupos de ligações químicas do diesel mineral, biodiesel e óleo de algodão. (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2009; NESPECA *et al.*, 2018; SHAH *et al.*, 2017; WEMBABAZI *et al.*, 2015).

Diesel mineral		Biodiesel		Óleo de algodão	
Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)
CH ₃	2953 - 1379	C-H (Alcanos)	3000 - 2840	C-H	3009
CH ₂	2922 - 1464	C=O (Ésteres)	1750 - 1730	CH ₂	2922 - 2852
S-H	2600 - 2550	-CH ₂	1463	-C=O	1743 - 1653
CO ₂	2350	-CH ₃	1435	-C-H (CH ₃)	1456
C=O (Carbonila)	1750-1735	C-H (Alcanos)	1500 - 1400	=C-H	1416
C=C (aromático)	1600 e 1475	O-CH ₂	1371	=C-H	1377
C=C (Alcenos)	1660 - 1600	C-O (Ésteres)	1300 - 1000	-C-O-CH ₂	1233-1095
C-O (Éster)	1300 - 1000	O-CH ₃	1245	-HC=CH-	951 - 909
=C-H (aromático)	900 - 690	C-C	1184 - 1169	=CH ₂	841
C-S	700 - 600	C-O	1057	(CH ₂) _n ; n≥4	721
CO ₂	667	(CH ₂) _n ; n≥4	750 - 700		

As bandas espectrais usadas para diferenciar biodiesel do diesel mineral estão localizadas em 1750 cm⁻¹, referente ao estiramento da carbonila do éster. Picos na região de 1300 a 800 cm⁻¹ indicam sobreposição de bandas presentes tanto no óleo quanto no éster correspondente. Os picos na região de 1000 a 900 cm⁻¹ são referentes à ligação C-H de olefinas

e bandas em 1200 cm^{-1} são referentes à ligação C-C(=O)-O do éster. As bandas localizadas na região 1300 a 900 cm^{-1} e 2240 a 2270 cm^{-1} são as mais relevantes para diferenciar tal mistura.

A Figura 2.17 exibe um exemplo de espectroscopia de infravermelho de uma blenda de biodiesel em diesel mineral (RUSCHE *et al.*, 2014; WEMBABAZI *et al.*, 2015), sendo possível determinar concentrações tão baixas quanto 0,5% de biodiesel em diesel mineral com limite de detecção de 0,1% (GUARIEIRO *et al.*, 2008).

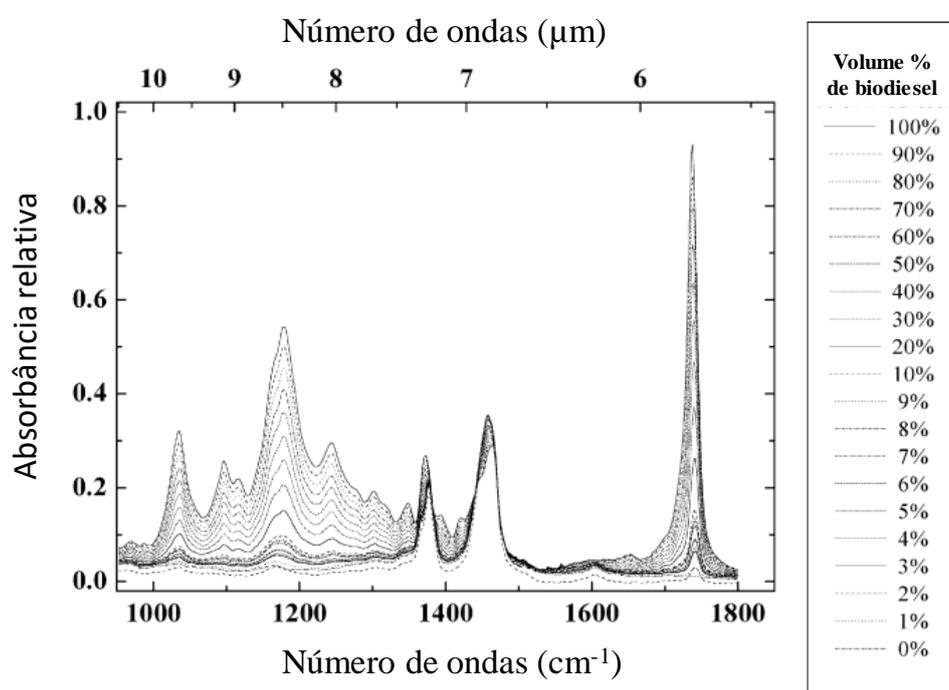


Figura 2.17 - Evolução do pico de carbonila em função da concentração de biodiesel em diesel mineral (Adaptado de ALISKE *et al.*, 2007).

Espectros de infravermelho próximo e médio podem ser aplicados para monitoramento *on-line* da transesterificação etílica de óleos vegetais. As bandas do espectro de infravermelho próximas do éster etílico estão localizados entre 6000 a 5200 cm^{-1} , como exemplificado na Figura 2.18 (RICHARDA *et al.*, 2011).

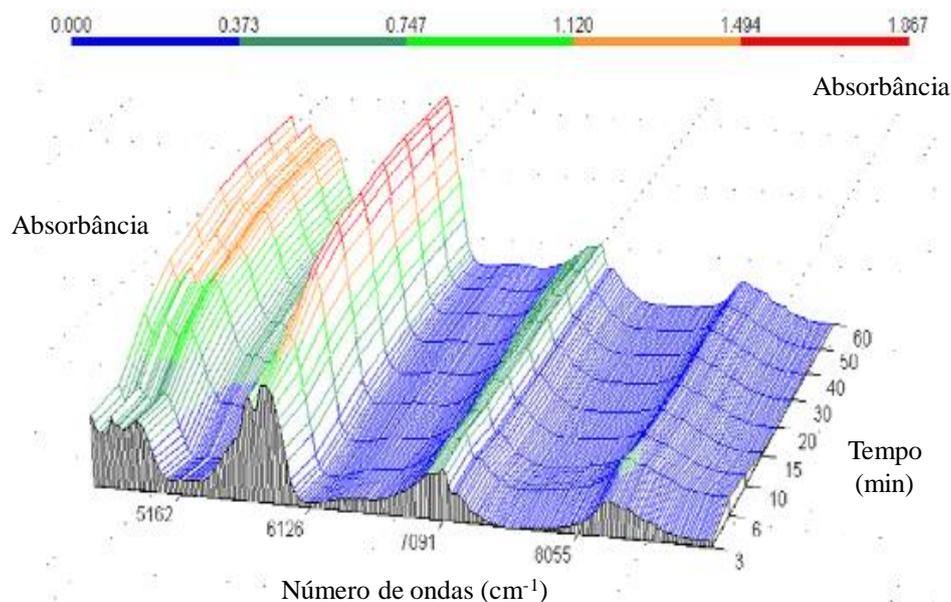


Figura 2.18 - Espectros de infravermelho próximo aplicado ao monitoramento *on-line* da transesterificação etílica do óleo de girassol (Adaptado de RICHARDA *et al.*, 2011).

Foi demonstrado que algumas regiões espectrais em infravermelho podem ser usadas como uma técnica rápida e confiável para monitoramento *on-line* da composição de uma reação de transesterificação, com ampla possibilidade de aplicação laboratorial e industrial; seja em sistemas descontínuos ou contínuos (SALES *et al.*, 2019).

Na transesterificação etílica de óleos vegetais os espectros de infravermelho dos reagentes são muito similares aos dos produtos devido a alta similaridade química que existe entre estes e a possível formação de compostos intermediários da reação, podendo produzir sobreposição de bandas. Uma alternativa para minimizar tais complicações é usar uma região espectral entre 900 a 1500 cm⁻¹ e outra em 1730 cm⁻¹.

A região em torno de 1730 cm⁻¹ pode ser atribuída à substituição do glicerol em ácidos graxos por radicais etoxi (etanóis) e sua capacidade de diferenciação entre reagentes e produtos da reação está relacionada ao deslocamento do seu pico máximo, atribuído à ligação C=O. Para os triglicerídeos, o pico máximo é observado em 1746 cm⁻¹, com a formação de ésteres etílicos durante uma transesterificação, sendo observado um deslocamento deste pico para valores

próximo a 1735 cm^{-1} . A Figura 2.19 exibe um exemplo desta aplicação (ZAGONEL; PERALTA-ZAMORA; RAMOS, 2004).

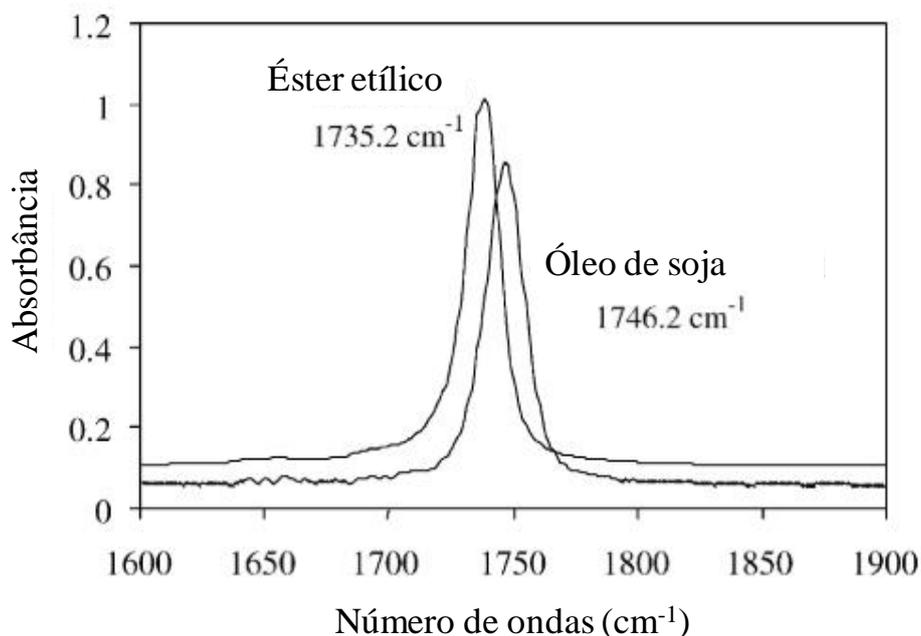


Figura 2.19 - FT-IR do óleo de soja e seu éster etílico correspondente (Adaptado de ZAGONEL; PERALTA-ZAMORA; RAMOS, 2004).

A análise do deslocamento relativo da banda de vibração em 1746 cm^{-1} é muito útil para uma investigação qualitativa da eficiência da reação de transesterificação etílica. Entretanto, deve ser observado que uma variação de apenas 11 cm^{-1} na medida do deslocamento do espectro pode ser pouco expressiva. A resolução usual do espectro de infravermelho para identificação de grupos de ligações químicas varia de 2 a 4 cm^{-1} . Maiores resoluções são possíveis, entretanto, com alguma dificuldade analítica e instrumental.

Os estudos de Dubé *et al.* (2004) analisam a mudança de absorbância em 1378 cm^{-1} , atribuídas aos grupos CH_3 terminais dos mono, di e triglicerídeos, ácidos graxos livres, ésteres metílicos e aos grupos O-CH_2 na porção glicerol. Durante a transformação dos triglicerídeos em éster metílico ocorre a perda da porção glicerol, resultando em uma diminuição na altura do pico em 1378 cm^{-1} ; como observado na Figura 2.20.

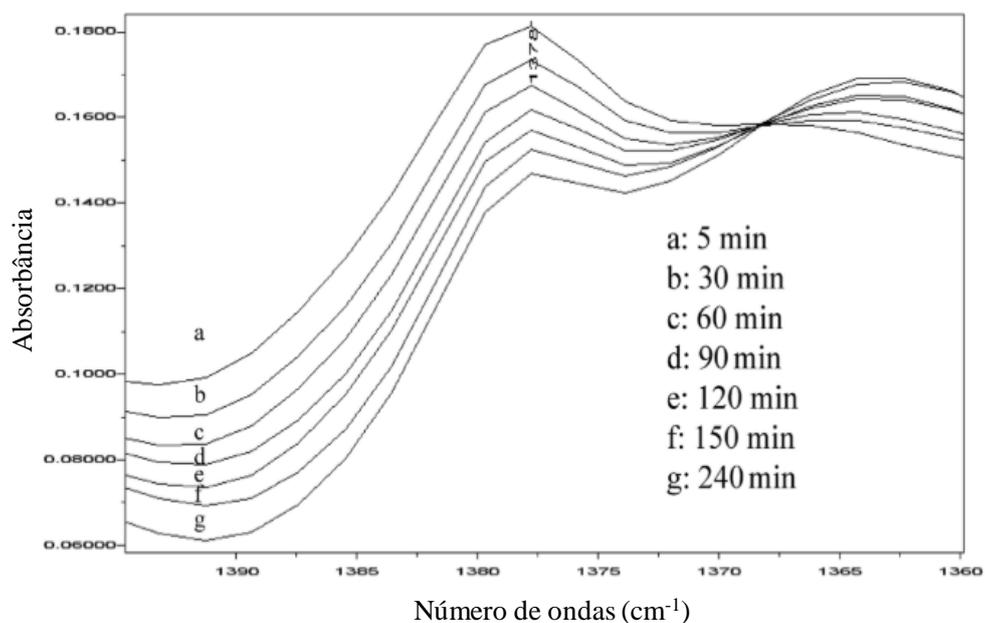


Figura 2.20 - Mudanças na absorbância em 1378 cm^{-1} do óleo de fritura durante a reação de transesterificação (Adaptado de DUBÉ *et al.*, 2004).

As regiões entre 1500 a 1390 cm^{-1} e 1220 a 1800 cm^{-1} foram usadas com sucesso para monitorar a transesterificação do óleo de soja. Um método não linear de mínimos quadrados foi usado para obter uma equação de regressão com auxílio de um *software* comercial, sendo alcançada uma precisão de cerca de 95,32% na determinação de uma mistura padrão de biodiesel-petrodiesel-óleo (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2009).

CAPITULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O desempenho dos catalisadores foi avaliado de maneira a determinar as condições da reação de transesterificação etílica mais amena. Para tanto foi investigada qual composto químico é mais adequado para formulação de um catalisador de bentonita. Após ensaios exploratórios foi realizada a otimização da reação de transesterificação com o objetivo de obter um combustível compatível com um biodiesel. A Figura 3.1 mostra a estratégia metodológica global deste trabalho.

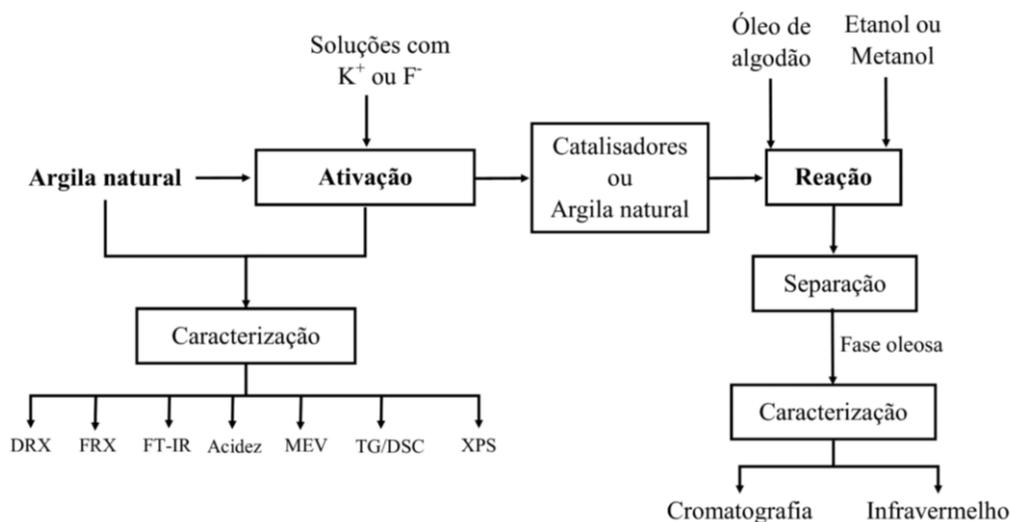


Figura 3.1 - Estratégia metodológica.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Foi utilizada uma argila bentonita magnesiana denominada de “verde dura” produzida na mina da *Companhia Brasileira de Bentonita (CBB)*, na região de Vitória da Conquista-BA. A jazida de bentonita está localizada a aproximadamente 16 km a Oeste da cidade de Vitória

da Conquista, sendo uma das maiores cidades da região centro sul do Estado da Bahia, que fica distante 520 km de Salvador.

A Figura 3.2 exibe a frente de lavra de onde foi extraída as amostras de rocha bentonita. A lavra é realizada de modo seletivo por desmonte mecânico, sem uso de explosivos. A composição vertical da mina exibe 3 tipologias minerais predominantes: i) Argila “Vermelha” no topo da formação; ii) Argila “Verde Macia” em posição intermediária e iii) Argila “Verde Dura” na base do depósito.

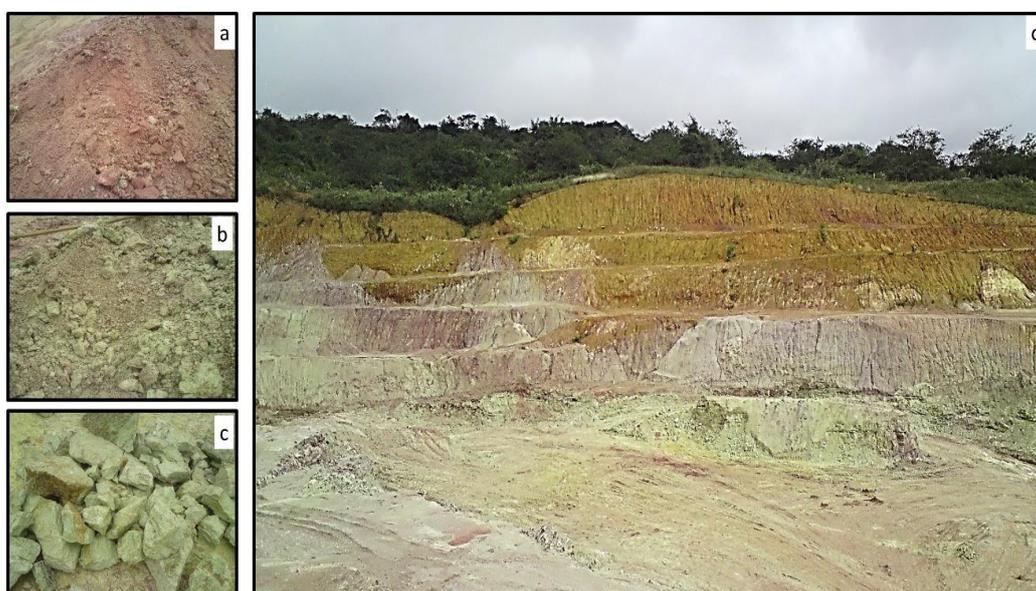


Figura 3.2 – Frente de lavra da jazida de bentonita e os tipos de argilas. a: Argila Vermelha. b: Argila Verde Macia. c: Argila Verde Dura. d: Frente de lavra.

A Figura 3.2-a mostra a Argila “Vermelha”, caracterizada por ser visualmente avermelhada, macia, cerosa e plástica; com presença de minerais esverdeados (Montmorillonita) e esbranquiçados (Caulinita), estando localizada na porção superior da jazida. A Figura 3.2-b mostra a Argila “Verde Macia”, caracterizada por ser predominante esverdeada, com massas avermelhadas e esbranquiçadas dispersas, com predominância de Montmorillonita, estando localizada em uma porção intermediária na jazida, abaixo da camada de Argila “Vermelha”. Argila “Verde Dura”, usada nesta investigação, pode ser visualizada na

Figura 3.2-c, sendo caracteriza por uma coloração verde mais intenso com manchas esbranquiçadas (Caulinita), muito cerosa e plástica. A ocorrência é mais restrita na forma de “bolsões” e está distribuída verticalmente de modo irregular (MOREIRA, 2011).

A amostra de argila “Verde Dura” foi previamente seca a 60°C por 48 h; e em seguida pulverizada com moinho de bolas e classificada até ser 100 % passante em peneira de 75 µm. Esta argila receberá a nomenclatura de *AR*.

Para a síntese do catalisador foram usadas soluções de KF, K₂CO₃, KOH, KHSO₄, KCl, NaF, Na₂SiF₆ e K₂SO₄, sendo utilizada água deionizada (< 4 µS/cm) para produzir soluções e demais usos.

Na reação de transesterificação foram usados álcool etílico PA (98%) e álcool metílico PA (98%). Foi utilizado óleos de algodão comercial com posição de ácidos graxos típicos (ICOFORT Agroindustrial LTDA). A Tabela 3.1 mostra essa composição.

Tabela 3.1 – Composição típica do óleo de algodão. (CODEX ALIMENTARIUS, 2019).

Ácido graxos		Composição (%)
Mirístico	C14:0	0,6 – 1,0
Palmítico	C16:0	21,4 – 26,4
Palmitoleico	C16:1	0 – 1,2
Esteárico	C18:0	2,1 – 3,3
Oleico	C18:1	14,7 – 21,7
Linoleico	C18:2	46,7 -58,2
Araquidônico	C20:0	0,2 -0,5

Um biodiesel metílico comercial estabelecido como padrão foi usado para efeito de comparação com os resultados da transesterificação.

3.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

A técnica de impregnação foi escolhida por sua simplicidade operacional e por produzir catalisadores com elevado caráter alcalino (ALVES *et al.*, 2014; BOZ; DEGIRMENBASI;

KALYON, 2009) a qual foi adaptada neste trabalho como sumarizada no fluxograma apresentado na Figura 3.3. Inicialmente foi obtida uma dispersão aquosa com 10% em massa de argila em soluções diversas, sendo mantida em balão de fundo redondo imerso em banho de glicerina a 80°C por 2 h, com agitação e refluxo. Em seguida a dispersão de argila foi conduzida a um evaporador rotativo com banho de glicerina a 100°C por 12 h para desidratação e homogeneização dos reagentes sobre a bentonita.

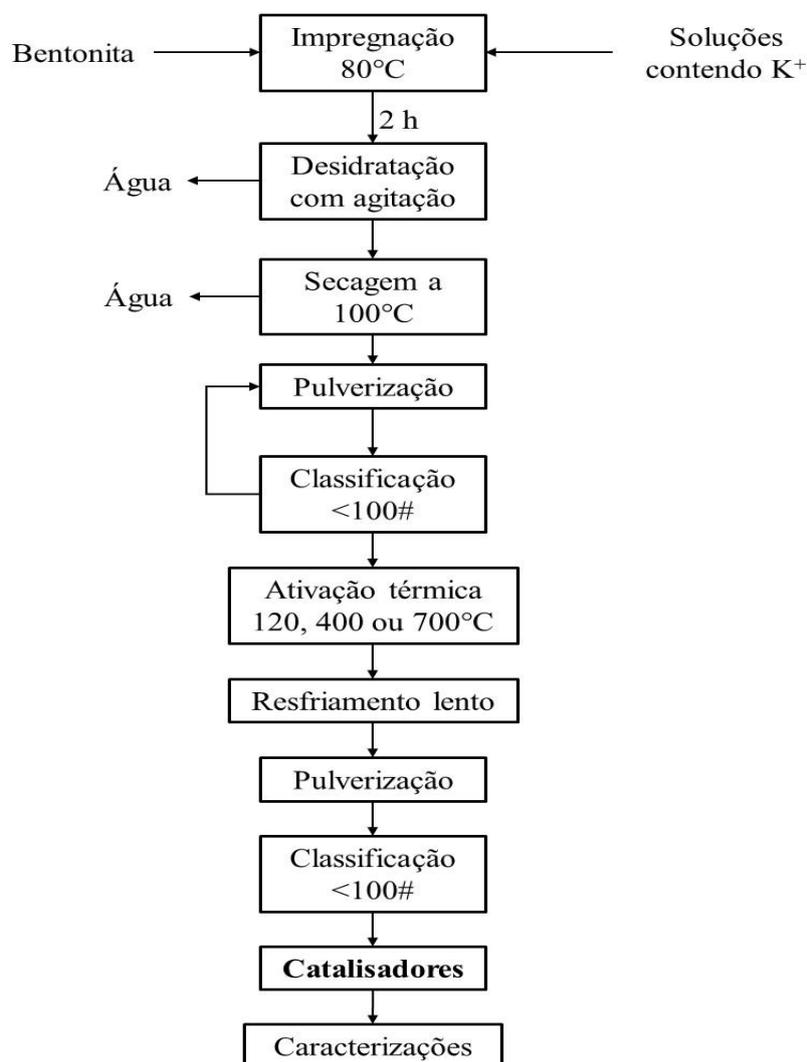


Figura 3.3 - Fluxograma de síntese dos catalisadores.

A pasta formada na desidratação foi conduzida a estufa e mantida por 24 h a 60°C para secagem. Em seguida a argila foi pulverizada e classificada em peneira de 147 µm. A argila impregnada foi, então, aquecida a 120°C, 400°C ou 700°C por 5 h, sendo resfriada lentamente

dentro da própria mufla por 12 h. Cada temperatura de ativação produziu um tipo de catalisador, o qual foi então pulverizado e classificado em peneira de 147 μm e mantido dentro da estufa a 60°C até a caracterização e reação de transesterificação. As condições de síntese dos catalisadores são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições de produção dos catalisadores com argila bentonita.

Catalisador	Reagente	Concentração da solução (mol.L^{-1})	Temperatura de ativação ($^{\circ}\text{C}$)
Argila natural	*	*	120
'Argila a 400°C'	*	*	400
'Argila a 700°C'	*	*	700
'AR+KF_0.25 a 120°C'	KF	0,25	120
'AR+KF_1.0 a 120°C'	KF	1,0	120
'AR+KF_LIX a 120°C'	KF	1,0	120
'AR+KF a 400°C'	KF	2,0	400
'AR+KF a 700°C'	KF	2,0	700
'AR+KOH a 400°C'	KOH	2,0	400
'AR+KOH a 700°C'	KOH	2,0	700
'AR+K ₂ CO ₃ a 400°C'	K ₂ CO ₃	2,0	400
'AR+K ₂ CO ₃ a 700°C'	K ₂ CO ₃	2,0	700
'AR+Na ₂ SiF ₆ a 400°C'	Na ₂ SiF ₆	2,0	400
'AR+K ₂ SO ₄ a 400°C'	K ₂ SO ₄	0,6	400
'AR+KHSO ₄ a 700°C'	KHSO ₄	2,0	700
'AR+KCl a 400°C'	KCl	2,0	400
'AR+NaF a 700°C'	NaF	2,0	700

Outro método de síntese de catalisador foi usado. A bentonita foi impregnada por fluoreto de potássio a 1,0 mol.L^{-1} a 80°C em uma dispersão aquosa a 10% p/p com agitação e refluxo. Após o tempo de impregnação a bentonita foi filtrada e lavada sucessivas vezes com 1 L de água deionizada. Em seguida foi seca a 100°C, pulverizada e classificada em peneira de 147 μm . O catalisador foi então ativado a 120°C por 5 h. Este catalisador, assim produzido, foi denominado de "AR+KF_LIX a 120°C".

3.3 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA E ARGILA FUNCIONALIZADA

A caracterização teve por objetivo determinar as principais características e propriedades da bentonita e catalisadores, bem como inferir sobre os sítios ativos de cada um dos catalisadores.

Na determinação da composição química da argila e dos catalisadores foi realizada análise por fluorescência de raios-X (FRX) utilizando um equipamento Bruker, modelo S2 Ranger, com pó prensado em ácido esteárico; sendo os resultados expressos como pseudo-óxidos.

Na identificação das frações cristalinas constituintes da argila e das alterações estruturais ocorridas nos catalisadores, as amostras foram secas a 100°C, por 24 h e pulverizadas a 0,074 mm. Foi usado um difratômetro *Philips*, modelo MPD PW 1830/00, com intervalo de leitura entre 4 a 70, usando radiação de Cu_K α ($\lambda = 1,54056$ nm; 45 kV; 40 mA), com velocidade de 0,01°/s. A identificação dos picos foi realizada com auxílio dos padrões cristalográficos disponíveis em *Crystallography Open Database* (COD, 2020) e padrões cristalinos de compostos inorgânicos disponíveis em *Materials Project* (PERSSON, 2020)

Entre as funções disponíveis para representar o perfil de difração foi escolhida a função pseudo-Voigt modificada, na qual é possível a interpretação física do tipo de alargamento Gaussiano e Lorentziano. Os alargamentos Lorentziano (wL) fornecem informações sobre os tamanhos dos cristalitos e o alargamento Gaussiano (wG) fornece informações sobre as deformações do cristalito (ARAÚJO *et al.*, 2006).

As análises por infravermelho das argilas e catalisadores (IV) foram utilizadas para determinar as interações entre a argila e os reagentes. Foi usado espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, modelos Spectrum One da Perkin Elmer, com pastilha prensada de KBr e leituras entre 400 e 4000 cm⁻¹ (± 4 cm⁻¹).

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um Shimadzu, modelo TGA-51H, com intervalo de temperatura de 29 e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, em fluxo de nitrogênio de 30 mL.min⁻¹, utilizando 0,7 mg de amostras 100% passante em peneira de 74 µm.

A análise em microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizou um equipamento da *Oxford* modelo 51-ADD0007 e teve por objetivo analisar a morfologia das amostras e estimar a distribuição da composição química em superfície.

A natureza das ligações químicas da argila foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). As análises por XPS foram realizadas em um espectrômetro SPECS *Phoibos* 100 1D_DLD. Foi utilizada a fonte de Al K α (1486,6 eV) não-monocromatizada a uma potência de 126 W, sendo registrados os espectros gerais com “*pass energy*” de 40 eV e os espectros em alta resolução com “*pass energy*” de 20 eV nas regiões do Mg_{1s}, F_{1s}, Fe_{2p}, O_{1s}, C_{1s}, Si_{2p}, S_{2p} e Al_{2p}. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C_{1s} a 284,8 eV correspondente ao C-C e C-H de contaminação.

O uso dos indicadores de Hammett permite determinar a força básica de um catalisador sólido. Apesar das limitações destes métodos é possível obter resultados comparativos de grande utilidade prática (YAZICI; BILGIÇ, 2010). Para determinar a força básica média agitou-se 0,01 g da amostra em 3 mL de etanol com adição de 1 mL da solução dos indicadores Hammett (0,1 mg.L⁻¹ em etanol) e, após a agitação e repouso por 4 h, foi anotada a cor. Foram realizadas medidas de alcalinidade nos catalisadores após a transesterificação.

Todos os catalisadores foram filtrados e lavados sucessivas vezes com 20 mL de uma solução a 50% de etanol/hexano, sendo secos em estufa a 100°C por 5 h. Os indicadores usados são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Indicadores de Hammett, cores e valores de H_0 .

Indicadores	Cor alcalina	Cor ácida	H_0
4-cloroanilina	Rosa	Incolor	26,5
4-nitroanilina	Laranja	Incolor	18,4
4-cloro-2-nitroanilina	Laranja	Amarelo	17,2
Indigo Carmine	Amarelo	Azul	12,2
Tropaeolin O	Laranja	Amarelo	11,0
Fenolftaleína	Rosa	Incolor	9,8
Azul de Bromotimol	Azul	Amarelo	7,2
Vermelho Neutro	Amarelo	Vermelho	6,8
Dimetil Amarelo	Amarelo	Vermelho	3,3

3.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de transesterificação foi realizada sobre três tipos de reatores: um conjunto de experimentos foram realizados em reator não pressurizado, alguns experimentos em reator de micro-ondas e por fim uma etapa de otimização reacional realizada em reator pressurizado (autoclave). A Figura 3.4 exibe o fluxograma experimental para a reação de transesterificação etílica e metílica. Os ensaios em reator não pressurizado usaram temperatura reacional de 70°C com no máximo 10 h de tempo reacional, agitação e refluxo. O controle de temperatura foi realizado em banho de glicerina.

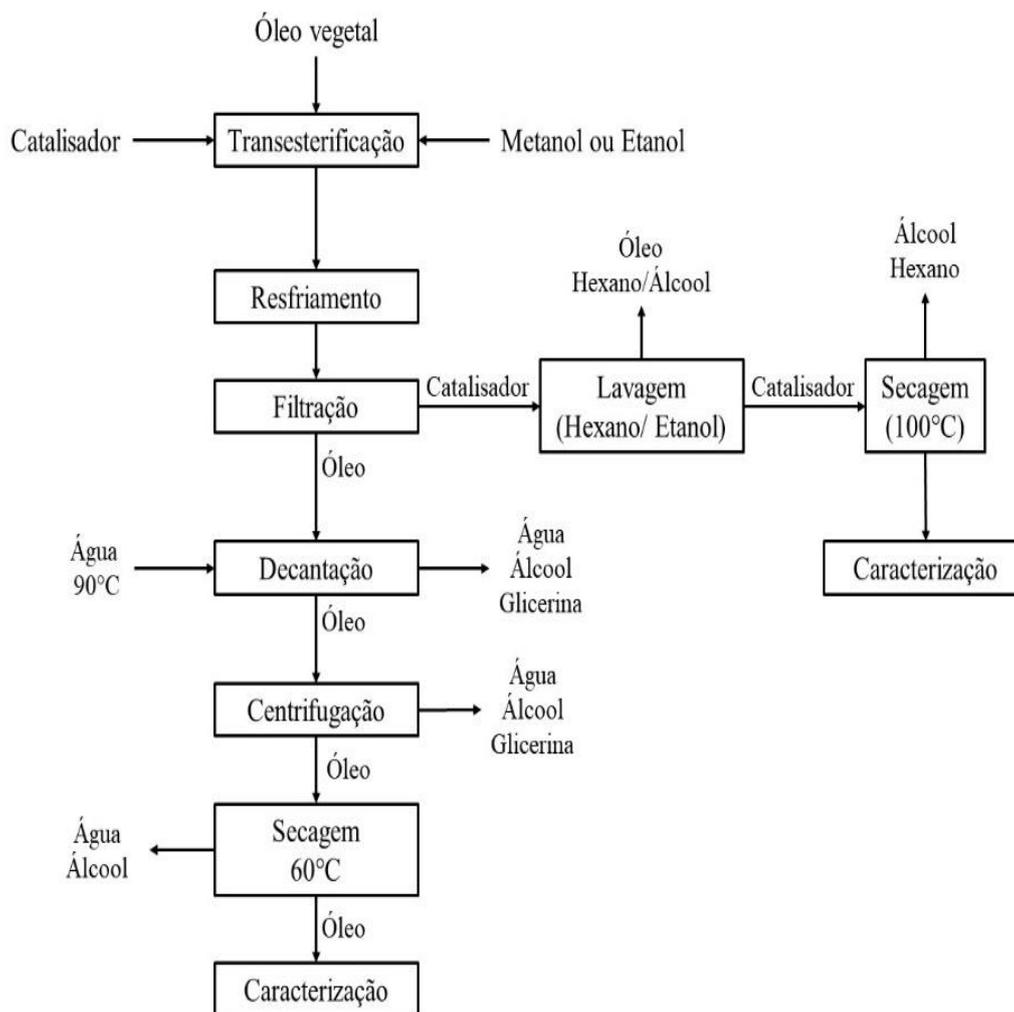


Figura 3.4 - Fluxograma da transesterificação.

A concentração de glicerídeos foi determinada por cromatografia gasosa guiada pela ASTM D6584 e a conversão da reação foi obtida usando a Equação 3.1.

$$\alpha(t) = \frac{\sum_{j=1}^4 Gi_j(t) - \sum_{j=1}^4 Gf_j(t)}{\sum_{j=1}^4 Gi_j(t)} \times 100 \quad (3.1)$$

Onde: G_i é a soma de mono, di e triglicerídeos do óleo de algodão. G_f é a soma mono, di e triglicerídeos do produto das reações.

A atividade catalítica foi definida pela Equação 3.2:

$$r(t) = \frac{\alpha(t) \cdot M_B(t)}{M_C \cdot t_i} \quad (3.2)$$

Onde $r(t)$ é a eficiência catalítica, α é a conversão de transesterificação, M_B é a massa de biodiesel produzido, M_C é a massa do catalisador e t_i é o tempo de reação.

O conceito de “TOF” (“*turnover frequency*”) pode ser usado para inferir a atividade de diferentes catalisadores. O TOF pode ser interpretado como o número de vezes n que a atividade catalítica geral em questão pode ser calculada pelo número de sítios catalíticos por unidade de tempo nas condições reacionais (KOZUCH; MARTIN, 2012; SCROCCARO *et al.*, 2014). Neste estudo, o TOF foi usado por permitir alguma modificação de maneira a facilitar a análise e ser possível comparar outros estudos semelhantes. Os parâmetros usados foram a conversão, a concentração do catalisador e o tempo de reação, sendo estes frequentemente apresentados claramente em muitos estudos. Desta forma o TOF foi descrito pela Equação 3.3.

$$\text{TOF} = \frac{\%C_i}{\%M_C t_i} \quad (3.3)$$

Onde $\%C_i$ é a conversão da reação, $\%M_C$ é a porcentagem em massa do catalisador e t_i é o tempo de reação.

As propriedades do combustível produzido pelas reações (biodiesel) foram avaliadas medindo o poder calorífico usando um calorímetro de bomba (ASTM D240, 2019), densidade (ASTM 4052, 2018), viscosidade cinemática (ASTM D445, 2019) e a concentração de potássio, sódio, magnésio e cálcio usando um ICP-OES (NBR 15553, 2019).

3.4.1 *Ensaio exploratórios*

Os ensaios exploratórios foram realizados com o catalisador “AR+KF a 400°C” com o intuito de estabelecer parâmetros gerais sobre a transesterificação etílica do óleo de algodão em ambiente não pressurizado. Uma reação foi realizada com metanol para efeito de comparação. As condições experimentais para os ensaios exploratórios a 70°C podem ser visualizadas na

Tabela 3.4. Também foram realizados ensaios nas condições reacionais do Ensaio número 3, com até 10 h de tempo reacional a 70°C.

Tabela 3.4 - Condições experimentais dos ensaios exploratórios.

Ensaio #	Álcool	Razão molar (álcool :óleo)	Catalisadores	Concentração de catalisador (%)	Tempo de reação (h)
1	Etanol	10:1	Argila natural	20	2
2	Etanol	10:1	'AR+KF a 400°C'	5	2
3	Etanol	10:1	'AR+KF a 400°C'	20	6
4	Etanol	15:1	'AR+KF a 400°C'	20	2
5	Metanol	10:1	'AR+KF a 400°C'	20	2
6	Etanol	10:1	'AR+KF a 400°C'	20	2

3.4.1.1 *Reação de transesterificação etílica em reator de micro-ondas*

Na verificação da influência da temperatura e do cátion introduzido na bentonita foi realizado ensaios em reator de micro-ondas, sendo visto a simplicidade na realização dos ensaios com este modelo de reator. A transesterificação foi realizada com catalisador pulverizado (<147 µm) em reator de micro-ondas da CEM, modelo Discover SP, como apresentada na Figura 3.5.



Figura 3.5 - Reator de micro-ondas (Modelo Discover SP).

A temperatura foi programada para alcançar 150°C, com potência máxima de 300 W e pressão de 250 PSI. O tempo de reação foi de 10 min com homogeneização previa de 15 s. Em todos os ensaios foram usadas a razão molar etanol/óleo de algodão de 10/1 e massa de catalisador de 10% em relação à massa de óleo. Após o resfriamento o óleo foi lavado com água deionizada e a fase oleosa foi centrifugada e desidratada a 100°C por 6 h.

Os catalisadores foram escolhidos de maneira a investigar a influência do sódio/flúor, potássio/flúor e potássio na capacidade catalítica da bentonita. A Tabela 3.5 exhibe as condições reacionais e catalisadores usados.

Tabela 3.5 - Condições da transesterificação com etanol em reator de micro-ondas.

Ensaio #	Catalisadores	Álcool	Concentração de catalisador (%)	Razão molar (álcool/óleo)
1	'AR+KF a 700°C'	Etanol	10	10/1
2	'AR+K ₂ CO ₃ a 700°C'	Etanol	10	10/1
3	'AR+KOH a 700°C'	Etanol	10	10/1
4	'AR+Na ₂ SiF ₆ a 400°C'	Etanol	10	10/1

3.4.2 *Catalisadores de argila bentonita produzidos com KF, K₂CO₃ e KOH*

Com o intuito de investigar a influência na concentração de catalisador e razão molar álcool/óleo foram realizados um conjunto de experimentos aplicando bentonita funcionalizada por solução a 2 mol.L⁻¹ de KF, K₂CO₃ e HOH. Estes reagentes foram escolhidos devido a existência de alguns estudos anteriores com sua aplicação na transesterificação metílica, embora haja pouca informação da sua aplicação na transesterificação etílica.

As condições reacionais da transesterificação metílica são apresentadas na Tabela 3.6 e as da transesterificação etílica na Tabela 3.7. A temperatura reacional foi de 70°C com tempo de reação de 4h.

Tabela 3.6 - Parâmetros para transesterificação metílica.

Ensaio #	Catalisadores	Concentração de catalisador (%)	Razão molar (álcool/óleo)
1	Argila natural	15	10/1
2	'AR+KF a 400°C'	20	20/1
3	'AR+KF a 400°C'	10	05/1
4	'AR+K ₂ CO ₃ a 700°C'	20	10/1
5	'AR+K ₂ CO ₃ a 400°C'	20	10/1
6	'AR+K ₂ CO ₃ a 400°C'	10	05/1
7	'AR+KOH a 400°C'	10	10/1

Tabela 3.7 - Parâmetros para transesterificação etílica.

Ensaio #	Catalisadores	Concentração de catalisador (%)	Razão molar (álcool/óleo)
8	'AR+KF a 400°C'	5	10/1
9	'AR+KF a 400°C'	10	10/1
10	'AR+KF a 400°C'	10	20/1
11	'AR+KF a 400°C'	20	10/1
12	'AR+KF a 700°C'	10	10/1
13	'AR+KF a 700°C'	20	10/1
14	'AR+KOH a 400°C'	5	10/1
15	'AR+KOH a 400°C'	10	10/1
16	'AR+KOH a 400°C'	10	20/1
17	'AR+KOH a 400°C'	20	05/1
18	'AR+KOH a 700°C'	5	10/1
19	'AR+KOH a 700°C'	10	10/1
20	'AR+KOH a 700°C'	20	20/1
21	'AR+K ₂ CO ₃ a 400°C'	10	10/1
22	'AR+K ₂ CO ₃ a 700°C'	10	10/1

O desempenho da transesterificação etílica e metílica foi verificado por espectroscopia de infravermelho e em alguns ensaios a quantidade de glicérides foi determinada por cromatográfica gasosa orientada pela ASTM D6584 (ASTM D6584, 2019).

A caracterização da transesterificação etílica foi realizada por espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier em um equipamento da Jasco utilizando um detector MCTI (4000 a 700 cm^{-1}) e resolução de 1 cm^{-1} . Esta análise teve por objetivo avaliar qualitativamente a conversão, usando o deslocamento da banda vibracional do estiramento do grupo carbonila em torno de 1730 cm^{-1} (ZAGONEL; PERALTA-ZAMORA; RAMOS, 2004).

3.4.3 *Catalisadores de argila bentonita produzidos com K_2SO_4 , $KHSO_4$, KCl , Na_2SiF_6 e NaF*

Há alguns estudos sobre a funcionalização de bentonita por íons de potássio usando os compostos KF, KI, K_2CO_3 , KNO_3 , KOH, KH_2PO_4 e $KBrO_3$. Contudo, pouca atenção vem sendo dada a compostos com sódio e flúor. Desta forma, foram escolhidos compostos contendo potássio, sódio e flúor para investigar a sua influência na capacidade catalítica das argilas funcionalizadas por estes.

Os catalisadores foram produzidos como sumarizados anteriormente, utilizando soluções aquosas a 2 mol.L^{-1} de KCl, K_2SO_4 , NaF, Na_2SiF_6 e solução a 0,6 mol.L^{-1} de $KHSO_4$.

O desempenho dos catalisadores foi verificada por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo da *Shimadzu* e seguindo as orientações da ASTM D6584 (ASTM D6584, 2019). A conversão foi estimada com base na diferença das áreas dos picos do cromatograma referente ao diglicerídeos e triglicerídeos do produto da reação e do óleo de algodão. A reação de transesterificação foi realizada em balão de fundo redondo imerso em banho de glicerina a 70°C, com agitação e refluxo. As condições reacionais são apresentadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Condições da transesterificação com etanol e metanol.

Ensaio #	Catalisadores	Álcool	Concentração de catalisador (%)	Razão molar (álcool/óleo)
1	'AR+KCl a 400°C'	Etanol	10	10/1
2	'AR+KHSO ₄ a 700°C'	Etanol	10	10/1
3	'AR+K ₂ SO ₄ a 400°C'	Etanol	10	10/1
4	'AR+Na ₂ SiF ₆ a 400°C'	Etanol	10	10/1
5	'AR+NaF a 700°C'	Etanol	10	10/1
6	'AR+KCl a 400°C'	Metanol	10	10/1
7	'AR+KHSO ₄ a 700°C'	Metanol	10	10/1
8	'AR+K ₂ SO ₄ a 400°C'	Metanol	10	10/1

3.4.4 Otimização da reação de transesterificação etílica

Após a análise dos experimentos exploratórios foram realizados ensaios de otimização, usando os catalisadores 'AR+KF_1.0 a 120°C', 'AR+KF_0.25 a 120°C' e 'AR+KF_LIX a 120°C'. A otimização da transesterificação etílica do óleo de algodão foi realizada em um autoclave AISI 316 de 1 L, modelo Parr-4582 a temperatura máxima de 140°C e pressão máxima de 15 bar, a Figura 3.6 mostra o equipamento utilizado para os experimentos.

**Figura 3.6** - Reator (Parr-4582) usado para otimização da transesterificação etílica.

O tempo de reação foi considerado quando atingida a temperatura desejada e a reação foi mantida agitada e pressurizada pelos tempos estabelecidos. Em intervalos regulares, mantendo as condições de temperatura e pressão da reação, foram extraídos aproximadamente 50 mL da mistura através de um amostrador inserido no meio reacional. As amostras coletadas foram resfriadas em banho de gelo e em seguida foram filtradas.

Foi avaliada a concentração de catalisador, que variou entre 3%, 6% e 10% m/m em relação à massa de óleo. As temperaturas reacionais foram 100, 120 e 140°C e o tempo de reação máximo foi 360 min. Todas as reações utilizaram razão molar etanol/óleo de 13:1. O ciclo catalítico foi avaliado usando o catalisador remanescente da reação a 140°C com 10% de catalisador e 360 min, o qual foi lavado sucessivas vezes com solução a 50% de etanol/hexano e então reativado a 120°C por 5 h. A Tabela 3.9 exhibe as condições experimentais para a reação de transesterificação etílica realizada em autoclave.

Tabela 3.9 - Condições reacionais para a transesterificação etílica em autoclave.

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração de catalisador (%)	Catalisadores	Tempo de reação (h)
1	100	10		6,0
2	120	10		6,0
3	140	10		6,0
4	140	3		3,0
5	140	6		3,0
6	140	10	‘AR+KF_1.0 a 120°C’	3,0
7	100	10		3,0
8	120	6		1,5
9	120	6		2,0
10	120	6		3,0
11	120	6		4,0
12	140	10	‘AR+KF_0.25 a 120°C’	6,0
13	140	10	‘AR+KF_LIX a 120°C’	6,0
14*	140	10	‘AR+KF_1.0 a 120°C’	6,0

* Reutilização do catalisador KF_1.0 a 120°C após o primeiro ciclo reacional a 140°C.

3.5 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA CATALÍTICA APLICANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Para avaliação da reação de transesterificação metílica e etílica do óleo de algodão a partir da espectroscopia de infravermelho foram analisadas as bandas de absorção com melhor correlação entre a concentração de biodiesel em óleo de algodão.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflexão total atenuada (FT-IR/ATR) foram adquiridas usando um espectrofotômetro *Shimadzu*, com cristal ZnSe. O número de onda utilizado foi da ordem de 4000 - 500 cm^{-1} . Cada espectro foi registrado em um espectro médio resultante de 100 varreduras empregando uma resolução de 2 cm^{-1} .

A estimativa de conversão do triglicerídeo em éster etílico foi realizada analisando o deslocamento da banda de absorção próximo a 1740 cm^{-1} que está relacionada ao estiramento da carbonila, sendo que para os compostos alifáticos esta variação deve ocorrer entre 1750-1735 cm^{-1} e as moléculas com α , β -insaturados entre 1730-1715 cm^{-1} . A banda característica do éster etílico está em 1735 cm^{-1} . Desta forma as reações que apresentarem deslocamento para esta banda são consideradas com conversão satisfatória (ZAGONEL; PERALTA-ZAMORA; RAMOS, 2004).

As bandas de absorção em infravermelho entre 1200 e 800 cm^{-1} foram usadas para quantificar a conversão da transesterificação metílica do óleo de algodão usando critérios estatísticos. A reação de transesterificação metílica foi realizada com o tempo de reação de 2 h e temperatura reacional de 70°C. Os parâmetros operacionais e catalisadores utilizados podem ser visualizados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Condições reacionais da transesterificação metílica.

Ensaio#	Catalisador	Concentração de catalisador (%)	Razão molar óleo/álcool
1	Argila natural	15	10
2	'AR+Argila a 700°C'	20	20
3	'AR+Argila a 400°C'	20	20
4	'AR+KF a 400°C'	20	20
5	'AR+KF a 400°C'	10	5
6	'AR+K ₂ CO ₃ a 700°C'	10	10
7	'AR+K ₂ CO ₃ a 400°C'	10	10
8	'AR+KOH a 400°C'	10	10
9	'AR+KCl a 400°C'	10	10
10	'AR+K ₂ SO ₄ a 400°C'	10	10

3.5.1 Cálculo da conversão

As medidas de absorvância de infravermelho foram realizadas usando a técnica de ATR. Foram realizadas cinco medidas por cada amostra com intervalo de 4000 - 600 cm⁻¹ e registrado a média de 100 varreduras para cada amostra, empregando uma resolução de 2 cm⁻¹. A cada medida realizada o equipamento de ATR foi limpo com solvente orgânico antes de ser realizada uma nova medida.

Para realizar uma avaliação da reação de transesterificação metílica usando espectroscopia de infravermelho foi construída uma curva de calibração com uma mistura de um biodiesel metílico comercial. Para tanto foi usado como padrão, solubilizado em óleo de algodão, nas proporções mássicas de 0, 25, 50, 80, e 100% de biodiesel. Para construção do modelo de regressão foram usadas as bandas de absorção compreendida entre 1200 - 800 cm⁻¹ (CUNHA *et al.*, 2018; ROSSET; PEREZ-LOPEZ, 2019).

Os espectros de infravermelho foram previamente ajustados com correção da linha de base e então realizadas as medidas da integral numérica das áreas de cada uma das bandas de

absorbância. Estas áreas são relacionadas às concentrações de biodiesel solubilizados em óleo de algodão.

A relação entre as áreas das bandas espectrais e a concentração de biodiesel foram usadas para se obter uma equação de regressão com elevada correção e com menor quantidade de variáveis possível. Para tanto foi usado o *software* estatístico *RStudio* (RSTUDIO, 2021) e suas funções. Inicialmente foi construída uma matriz de correlação de Pearson entre todas as áreas das bandas de absorção em infravermelho e a concentração de biodiesel em óleo de algodão. Desta forma foi possível identificar as bandas de absorção mais adequadas para obter uma equação de regressão. Para obter a melhor correlação entre áreas das bandas espectrais e a concentração de biodiesel, foram construídas algumas curvas de regressão. A equação com o melhor coeficiente de determinação foi usada para obter a conversão do óleo de algodão a seus ésteres.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados da reação de transesterificação etílica e metílica, bem como a caracterização da argila e argila funcionalizada. Inicialmente será apresentada a caracterização da argila, seguida da caracterização da argila funcionalizada e, por fim, os resultados da reação de transesterificação.

Os resultados da reação de transesterificação serão subdivididos em tópicos, evitando-se dessa forma ambiguidades: i) ensaios exploratórios e em reator de micro-ondas; ii) transesterificação catalisada por bentonita funcionalizada por KF, KOH e K₂CO₃, iii) transesterificação catalisada por bentonita funcionalizada por K₂SO₄, KHSO₄, KCl, Na₂SiF₆ e NaF; iv) otimização da reação de transesterificação etílica; e por fim, vi) caracterização de fases oleosas usando espectroscopia de infravermelho.

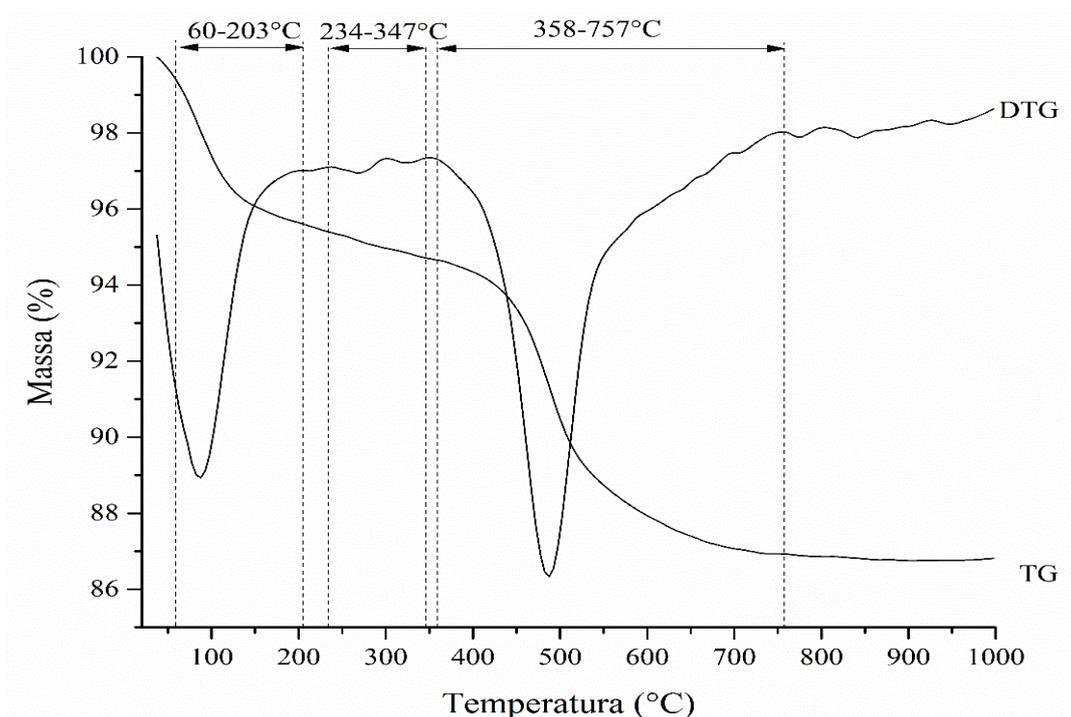
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA

As composições químicas da bentonita foram obtidas através da análise por fluorescência de raios-X com pastilha prensada em ácido esteárico. Os valores são apresentados na Tabela 4.1 e sugerem que a composição química da amostra é similar à uma Montmorillonita teórica, onde a presença de sílica, alumínio, ferro, magnésio e titânio fazem parte da estrutura cristalina e os demais elementos podem ser cátions trocáveis.

Tabela 4.1 - Composição química da argila natural.

Pseudo-óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	BaO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	NiO	Soma
Concentração (%)	62,6	20,5	10,2	4,8	0,5	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	99,5

A análise termogravimétrica da argila bentonita natural é exibida na Figura 4.1.

**Figura 4.1** - Análise termogravimétrica da argila natural.

É possível perceber dois eventos térmicos principais e um evento secundário com a curva da primeira derivada da curva da termogravimétrica (DTG). Na faixa de temperatura entre 60°C a 203°C é observado uma redução de 4% da massa da amostra, podendo ser associada a perda de umidade superficial, seguido de um evento térmico secundário com temperatura entre 234°C a 347°C correspondendo a 1% de redução na massa, associado a umidade intersticial. Um evento térmico de desidroxilação da estrutura cristalina da argila é observado entre 358°C a 757°C, com redução de 7% da massa. A decomposição da estrutural das fases cristalina em fase amorfa ocorre a temperatura superior acima de 757°C.

A difração de raios-X da argila natural e aquecida podem ser visualizadas na Figura 4.2. A amostra é composta por Mg-Montmorillonita (ID COD: 9010956) e Caulinita (ID COD: 1011045). As etapas de aquecimento a 400°C e a 700°C sugerem a formação de fases intermediárias de desidratação e desidroxilação.

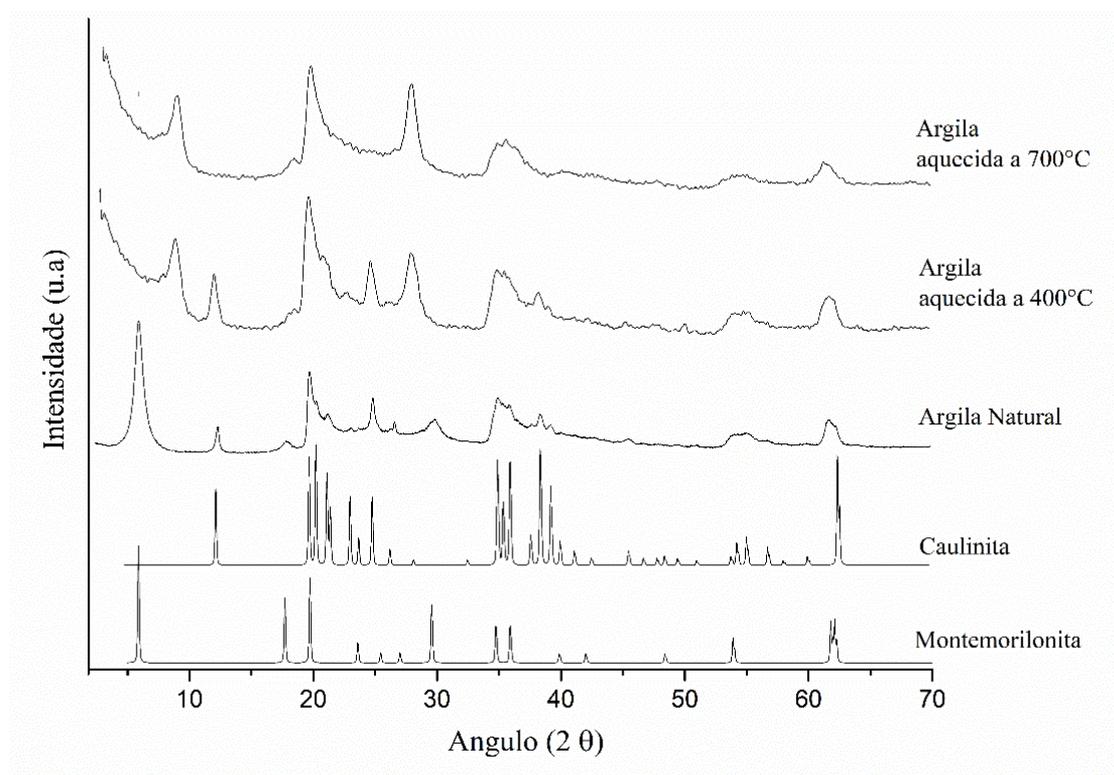


Figura 4.2 – Difratoograma da argila natural e aquecida.

O pico de reflexão máxima da Montmorillonita d (001) foi analisado. Houve alteração no deslocamento do pico em 5,2° na amostra natural para 9,1° a 400°C e a 9,2° a 700°C. A redução na posição característica do pico da Montmorillonita pode ser atribuída a redução entre as camadas octaédrica e tetraédrica, devido a perda de umidade e desidroxilação parcial. As distâncias entre as camadas, obtidas teoricamente com a Lei de Bragg, foram de 16,9 Å, 11,2 Å e 9,6 Å, para bentonita natural, aquecida a 400°C e 700°C, respectivamente.

A degeneração do cristal em função da temperatura pode ser presumida pela análise do alargamento dos picos para um plano de reflexão específico. A Figura 4.3 mostra os

alargamentos Lorentziano (wL) e Gaussiano (wG) para o plano de reflexão característico d(001) da Montmorillonita e Caulinita.

O valor de wL da Caulinita reduziu de $0,78^\circ$ para $0,75^\circ$ quando aquecida a 400°C , sugerindo que houve pouca alteração no tamanho do cristalito. O valor de wG variou de $0,12^\circ$ para $2,5^\circ$ a 400°C , sugerindo um aumento na tensão devido a deformação do cristalito. Com aquecimento a 700°C não é mais identificado o pico característico da Caulinita devido a desidroxilação. O tamanho do cristalito da Montmorillonita sofre redução a 400°C e, posteriormente, aumento devido a desidroxilação parcial das camadas, como pode ser sugerido pela variação no valor de wL. O valor de wG sofre aumento contínuo com a variação da temperatura, indicando que o cristalito experimenta maior deformação a 700°C .

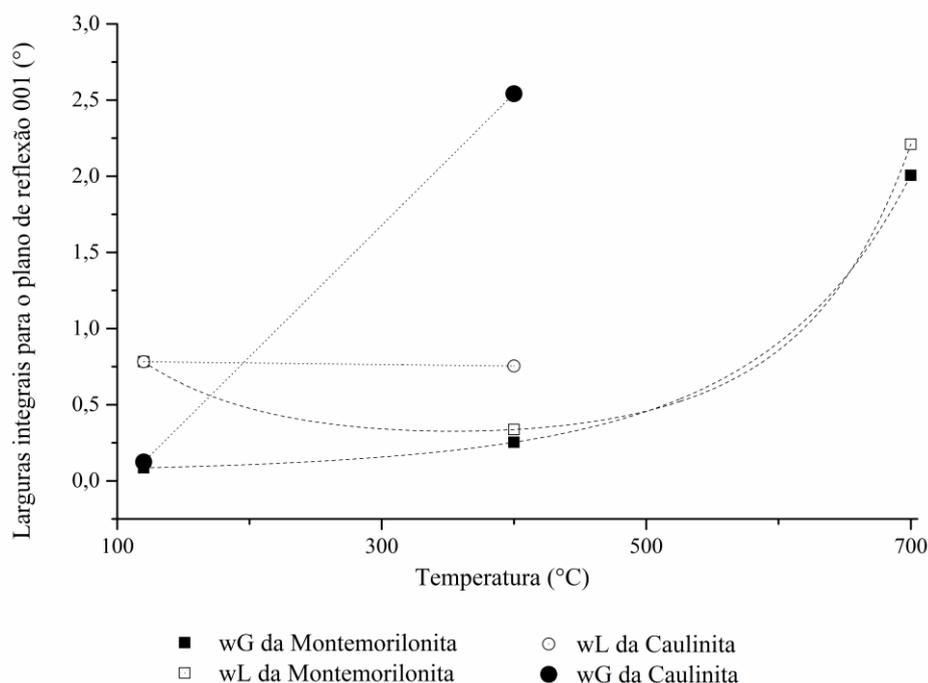


Figura 4.3 – Valores da largura integral do pico característico da bentonita.

A Figura 4.4 exibe os espectros de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) da bentonita.

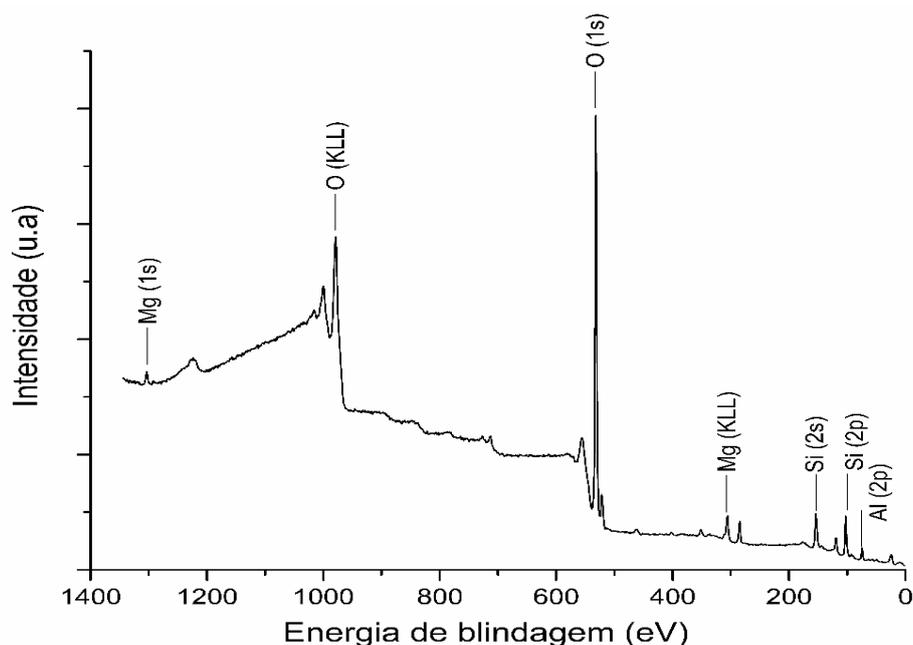


Figura 4.4 - Espectro de fotoelétrons excitados por raios-X da argila natural.

Foi possível determinar a composição atômica da superfície e o número de coordenação dos átomos localizados próximos à superfície da amostra. A composição química da superfície obtida com o XPS é apresentada na Tabela 4.2

Tabela 4.2 - Composição química da superfície da bentonita obtida por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

Elementos	Position (ev)	FWHM (ev)	Concentração (%)
Mg 1s	1303,4	2,8	0,63
Fe 2p _{3/2}	712,6	5,0	0,83
Fe 2p _{1/2}	725,8	4,9	
O 1s	531,8	2,5	55,99
C 1s	284,8	2,4	8,97
C 1s	286,5	2,6	1,21
C 1s	288,8	2,9	0,9
Si 2p	102,6	2,2	21,76
Al 2p	74,4	2,1	9,71
Total			100,00

É possível constatar a elevada concentração de oxigênio (55,99%), sílica (21,76%) e alumínio (9,71%) em superfície, sugerindo a presença de óxidos de sílica e óxido de alumínio,

como esperado para uma argila contendo Montmorillonita. A formulação teórica típica desta é apresentada como $M^{n+}_{x/n}[Al_{4-x}Mg_x][Si_8]O_{20}(OH)_4.nH_2O$ (KLOPROGGE; CHEMISTRY, 1998). A baixa concentração de ferro (0,83%) sugere que o ferro não está presente nas camadas superficiais da bentonita e pode fazer parte dos cátions trocáveis. A presença de 11,08% de carbono está associada a impurezas possivelmente adsorvida à superfície.

A energia de ligação do magnésio observada no espectro de XPS é próxima ao da energia do óxido de magnésio padrão, sugerindo que este está associado ao oxigênio superficial da Montmorillonita; assim como a presença de sílica, alumínio e oxigênio estão relacionados ao cristalito (BHATTACHARYYA, 1993; VERDIER *et al.*, 2004; WITTBERG; WANG, 1999).

Os espectros de infravermelho da argila natural e aquecida são visualizados na Figura 4.5. As bandas vibracionais 3693 cm^{-1} representam o alongamento O-H de grupos hidroxila da superfície interna da Caulinita e a vibração 3620 cm^{-1} está relacionada ao alongamento O-H dos hidroxilos da rede da Montmorillonita. Com o aquecimento a 400°C não são percebidas alterações nestas ligações. A 700°C a banda posicionada originalmente a 3693 cm^{-1} se desloca para 3675 cm^{-1} e a banda posicionada a 3652 cm^{-1} torna-se mais intensa, sugerindo que houve ruptura das ligações O-H internas da Montmorillonita.

As bandas características da Montmorillonita são atribuídas ao alongamento e flexão de Si-O e Si-O-Si e são observadas em 1635 , 1032 , 1008 e 910 cm^{-1} . A banda em 1635 cm^{-1} atribuída a flexão de O-H da água intercalada, perde intensidade com o aquecimento. As bandas em 915 cm^{-1} e 116 cm^{-1} são degeneradas com o aquecimento até não serem mais visíveis a 700°C , sugerindo mudanças na coordenação octaédrica de Al^{3+} para coordenação tetraédrica (FARMER, 1968). A camada tetraédrica e octaédrica da Caulinita também sofre distorção, que pode ser evidenciada pelo aumento progressivo no valor dos alargamentos Gaussianos citados anteriormente.

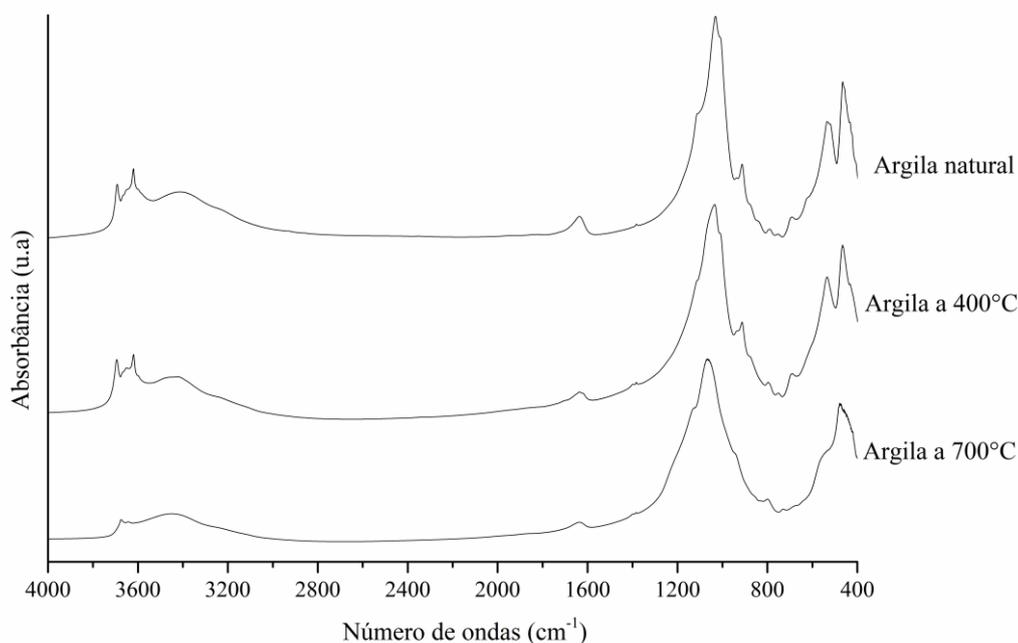


Figura 4.5 – Espectro de infravermelho da argila natural e aquecidas.

As bandas de absorção em 873, 832 e 693 cm^{-1} atribuídas as ligações metal-OH tornam-se indistinguíveis à medida que há aumento na temperatura, podendo ser atribuída a ruptura destas ligações. Com o aquecimento a 700°C o pico correspondente ao estiramento Si-O-Si em 1032 cm^{-1} , sofre deformação atribuída a ruptura da ligação Si-OH representada pela vibração em 1008 cm^{-1} que desaparece. A banda em 463 cm^{-1} é atribuída a ligação Al-O-Si e Mg-O-Si que sofre deformação com o aquecimento devido a deformação do cristalito da Montmorillonita.

A Tabela 4.3 mostra a alcalinidade da argila natural e aquecida. A argila possui naturalmente um caráter ácido entre 6,8 $<H_0 <3,3$, podendo ser atribuído a boa formação dos cristais e baixa concentração de defeitos cristalinos. O processo de aquecimento promove rupturas nas ligações das bordas e entre as camadas, como demonstrado anteriormente por difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho. Estes defeitos intensificam o surgimento de defeitos cristalinos e ruptura parcial das ligações Si-O e Al-O das bordas dos cristais, o que

intensifica as características ácidas, tornando a argila aquecida (120°C, 400°C ou 700°C) muito mais ácida que a argila não aquecida.

Tabela 4.3 - Alcalinidade da argila.

Sólidos	Alcalinidade H_0
Argila natural	$6,8 < H_0 < 3,3$
Argila a 120°C	$H_0 < 3,3$
Argila a 400°C	$H_0 < 3,3$
Argila a 700°C	$H_0 < 3,3$

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar a estrutura morfológica dos aglomerados de grãos de argila. Foi observada uma estrutura regular e uniforme como mostrado na Figura 4.6.

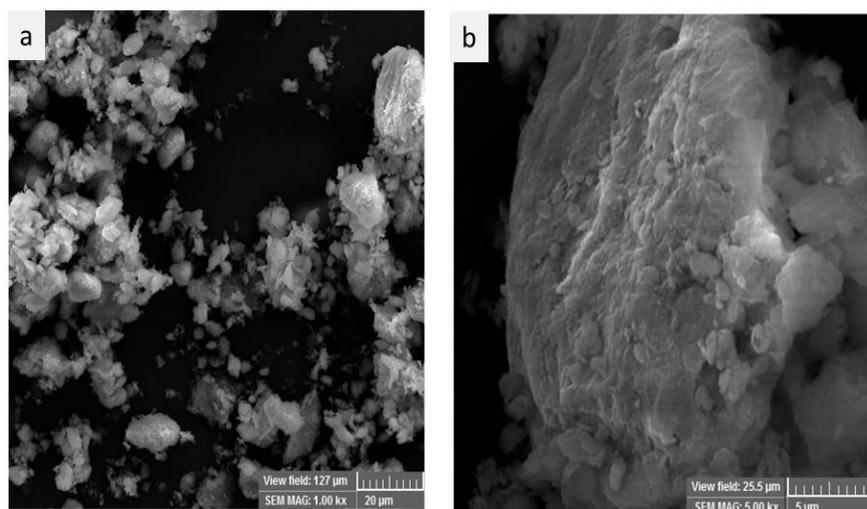


Figura 4.6 – Imagem em microscopia eletrônica de varredura da argila natural. a: Ampliação de 1000x. b: Ampliação de 5000x.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA FUNCIONALIZADA

4.2.1 Argila funcionalizada por KF , K_2CO_3 e KOH

A análise química dos elementos principais dos catalisadores ‘AR+KF_0.1 a 120°C’, ‘AR+KF_0.25 a 120°C’ e ‘AR+KF_LIX a 120°C’ são mostradas na Tabela 4.14.

As composições químicas da argila funcionalizada diferem da composição química da bentonita natural principalmente pela presença de potássio e flúor, devido aos métodos de síntese com fluoreto de potássio. Para os catalisadores ‘AR+KF_0.1 a 120°C’ e ‘AR+KF_0.25 a 120°C’ a presença de potássio no catalisador está correlacionada com a concentração da solução de fluoreto de potássio utilizada na preparação do catalisador.

Tabela 4.4 - Composição química dos maiores elementos da argila e catalisadores.

Pseudo-oxidos (%)	Catalisadores		
	‘AR+KF_0.1 a 120°C’	‘AR+KF_0.25 a 120°C’	‘AR+KF_LIX a 120°C’
SiO ₂	40,5	57,1	58,7
Al ₂ O ₃	15,4	21,8	22,5
Fe ₂ O ₃	6,87	6,04	7,32
MgO	2,15	3,13	3,06
CaO	0,27	0,36	0,29
TiO ₂	0,27	0,29	0,38
<i>K₂O</i>	23,5	7,24	5,16
Cr ₂ O ₃	0,11	0,1	0,12
NiO	0,08	0,06	0,08
<i>F</i>	10,6	3,33	2,18
Total	99,75	99,45	99,79
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,6	2,6	2,6

Pode ser sugerido que a bentonita “Verde Dura” possui uma elevada capacidade de adsorção de K⁺ e F⁻, visto a elevada concentração no catalisador ‘AR+KF_LIX a 120°C’, mesmo após a filtração e lavagem do excesso de solução de fluoreto de potássio.

A Figura 4.7 mostra a difração de raios-X dos catalisadores ‘AR+KF_0.1 a 120°C’, ‘AR+KF_0.25 a 120°C’ e ‘AR+KF_LIX a 120°C’. O efeito da funcionalização do KF no plano basal d (001) é observado pelo pico característico da montmorillonita deslocado nestes catalisadores (o pico é deslocado para 7,0° com alteração na distância basal de 12,0 Å).

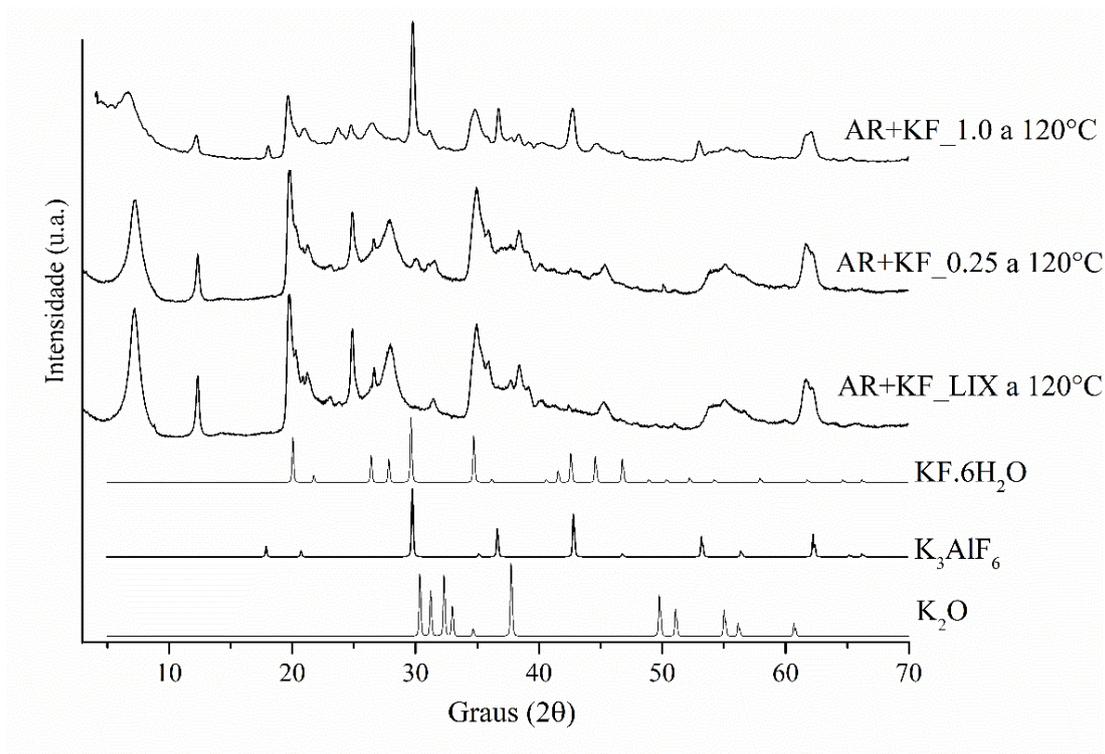


Figura 4.7 – Difratoograma da argila funcionalizada por KF ativada a 120°C.

A reação do fluoreto de potássio com o óxido de alumínio pode formar duas fases cristalinas distintas como o K_3AlF_6 e o K_2O (JIA *et al.*, 2015; KABASHIMA *et al.*, 2000), KOH (LIU *et al.*, 2013; XU; LIU, 2011) ou até K_2FeF_4 (SILVA *et al.*, 2014; ZEMPULSKI *et al.*, 2020)

Na bentonita, funcionalizada por fluoreto de potássio, foram observados alguns planos de reflexão do K_3AlF_6 (PDF2: 03-0615) e do K_2O (PDF2: 27-0431) com maior nitidez, na argila funcionalizada por 1,0 mol.L⁻¹ de KF ('AR+KF_0.1 a 120°C'). Com a redução na concentração de fluoreto de potássio para 0,25 mol.L⁻¹ ('AR+KF_0.25 a 120°C'), os picos característicos do K_3AlF_6 e do K_2O torna-se menos intensos e no catalisador 'AR+KF_LIX a 120°C' a fase cristalina K_3AlF_6 não é observada. Por outro lado, alguns picos do K_2O são identificados.

A comparação dos resultados com os de outros estudos confirma que a presença de sítios alcalinos ativos é responsável pela função catalítica dos sólidos funcionalizados pela solução de fluoreto de potássio (ALGOUFI *et al.*, 2014). No catalisador 'AR+KF_0.1 a 120°C' observa-

se a presença de picos de reflexão característicos do fluoreto de potássio, os quais estão relacionados a alta concentração de K^+ e F^- . No catalisador ‘AR+KF_0.25 a 120°C’ ainda é possível observar um tênue pico de reflexão do fluoreto de potássio e no catalisador ‘AR+KF_LIX a 120°C’ não é identificado.

A ausência de pico de reflexão do fluoreto de potássio e a presença de potássio e flúor acima das concentrações iniciais da argila, nos catalisadores ‘AR+KF_0.25 a 120°C’ e ‘AR+KF_LIX a 120°C’, sugere que a eficiência desses catalisadores pode estar relacionada a alta capacidade de adsorção de flúor pela Montmorillonita e a possível formação de novas fases cristalinas (KAU; SMITH; BINNING, 1998).

Nas bordas dos cristais de montmorillonita ligações químicas parcialmente quebradas do tipo M-OH podem ser encontradas (M = Si, Al, Mg ou Fe). Dessa forma, os íons de flúor podem substituir diretamente os grupos OH ou serem fixados na camada intermediária por ligação com cátions adsorvidos (DU *et al.*, 2011).

O espectro infravermelho da Montmorillonita e dos catalisadores ‘AR+KF_0.1 a 120°C’, ‘AR+KF_0.25 a 120°C’ e ‘AR+KF_LIX a 120°C’ são exibidos na Figura 4.8. Podem ser observadas as bandas vibracionais típicas das ligações M-OH (M = Si, Al ou Mg) de Caulinita e montmorillonita entre 4000 e 3000 cm^{-1} .

A banda vibracional de 3695 cm^{-1} atribuída ao grupo silanol e a banda de 3623 cm^{-1} atribuída a Mg/Al-OH perdem intensidade no catalisador, sugerindo que houve uma ruptura parcial dessas ligações devido à interação com o fluoreto de potássio e ativação térmica do catalisador.

A banda vibracional em 1635 cm^{-1} corresponde a flexão de O-H e alongamento de Al-OH, com deformação em 914 cm^{-1} atribuída ao Al-OH da estrutura interna da conexão octaédrica. No catalisador a banda vibracional a 914 cm^{-1} perde intensidade, possivelmente devido a formação da ligação química Al-F. As bandas de absorção em 1115 a 1034 cm^{-1} e 530

cm^{-1} correspondem ao alongamento de Si-O e à deformação angular, respectivamente (EKOSSE, 2005; TINTI *et al.*, 2015).

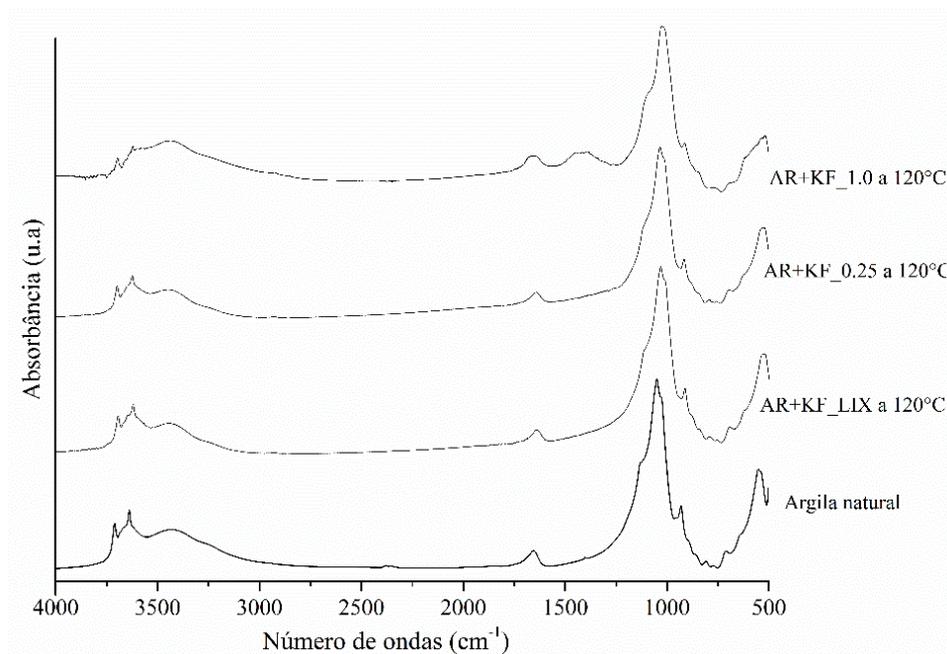


Figura 4.8 – Espectro de infravermelho da bentonita e argila funcionalizada por KF ativados a 120°C .

As bandas de 530 cm^{-1} observadas na bentonita sofrem deformação no catalisador devido a presença da ligação Al-F (LIU *et al.*, 2013). Uma nova banda é observada na faixa de 1546 a 1241 cm^{-1} e pode estar relacionada a presença de CO_3^{2-} ; sugerindo a formação de carbonato de potássio (LOU *et al.*, 2015).

A Tabela 4.5 mostra a alcalinidade da argila natural e dos catalisadores ‘AR+KF_0.1 a 120°C ’, ‘AR+KF_0.25 a 120°C ’ e ‘AR+KF_LIX a 120°C ’. A adição de fluoreto de potássio promoveu alterações na alcalinidade da argila natural. O catalisador ‘AR+KF_LIX a 120°C ’ apresentou características ácidas; sugerindo que as fases cristalinas que conferem um caráter alcalino devem ser formadas por compostos solúveis em água.

Tabela 4.5 – Alcalinidade dos catalisadores de argila com KF ativado a 120°C.

Catalisadores	Alcalinidade H_0
‘AR+KF_0.1 a 120°C’	15,0 H_0 11,0
‘AR+KF_0.25 a 120°C’	9,8 H_0 7,2
‘AR+KF_LIX a 120°C’	6,8 H_0 3,3
Argila a 120°C	3,3H_0

A alcalinidade do catalisador ‘AR+KF_1.0 a 120°C’ foi superior a argila natural. A concentração de fluoreto de potássio na solução usada para ativação influenciou a alcalinidade do catalisador. Quando utilizado uma solução a 1,0 mol.L⁻¹ de KF (‘AR+KF_1.0 a 120°C’) a alcalinidade ficou entre 15,0 H_0 11,0. Quando se reduziu a concentração para 0,25 mol.L⁻¹ (‘AR+KF_0.25 a 120°C’) houve uma pequena redução na alcalinidade, alcançando valores entre 9,8 H_0 7,2.

O difratograma da argila funcionalizada por solução a 2 mol.L⁻¹ de fluoreto de potássio aquecidos a 400°C ou 700°C, são visualizadas na Figura 4.9. Os resultados sugerem que o fluoreto de potássio interage parcialmente com as camadas da argila, visto que ainda é observado alguns picos característicos do fluoreto de potássio.

No catalisador ‘AR+KF a 700°C’ são observadas as fases cristalinas compatível com o AlKO₆Si₂ (PDF2: 85-1988), possivelmente atribuída a ruptura das ligações das camadas da argila e a interação com K⁺. Está presente também alguns planos de reflexão do K₂O (PDF2: 27-0431) que podem ser associados a atividade catalítica, como também já relatado em outras investigações (SUN *et al.*, 2014). Possivelmente, o flúor livre reagiu com a estrutura do alumino-silicato para forma uma fase cristalina compatível com o Al₂(SiF₆)₃ (PDF2:01-0563) e K₃AlF₆ (PDF2: 03-0615).

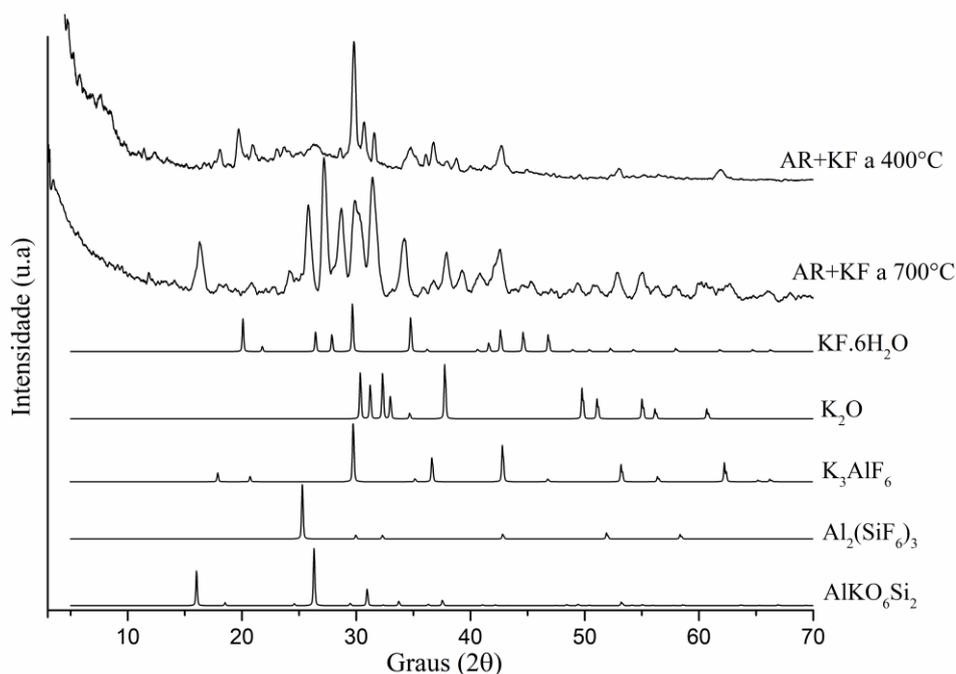


Figura 4.9 - Difratoograma argila funcionalizada por KF e ativada a 400 e a 700°C.

Os catalisadores funcionalizados por solução a 2 mol.L⁻¹ de carbonato de potássio e ativados a 400°C e a 700°C são visualizados na Figura 4.10, sendo a presença de carbonato de potássio não reagido observada no catalisador ‘AR+K₂CO₃ a 400°C’ e ‘AR+K₂CO₃ a 700°C’.

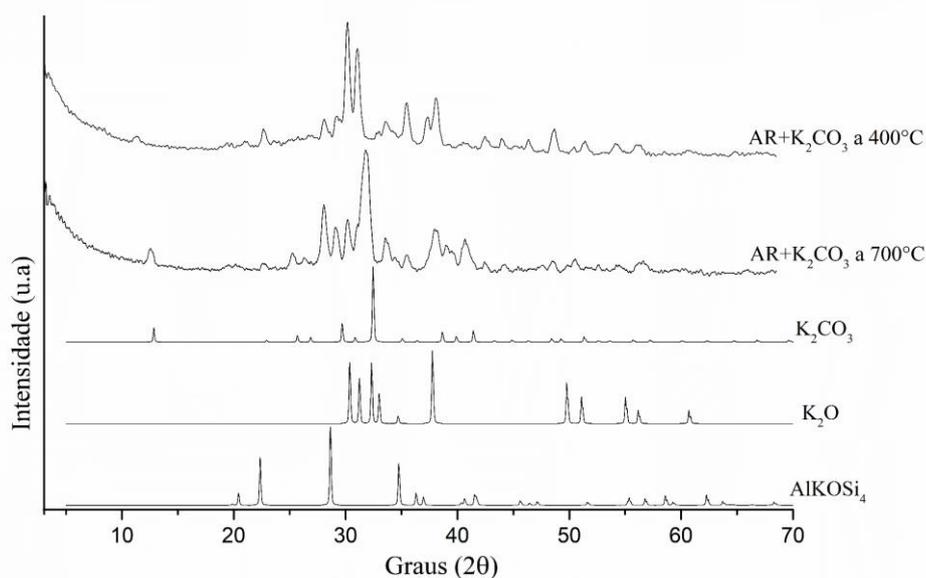


Figura 4.10 – Difratoograma da argila funcionalizada por K₂CO₃ e ativada a 400 e a 700°C.

No catalisador ‘AR+K₂CO₃ a 400°C’, os planos de reflexão do carbonato de potássio são bem definidos e a 700°C estes picos são menos intensos, o que sugere maior consumo de reagente com aumento da temperatura de ativação. Os planos de reflexão característico do KAlSiO₄ (PDF2: 75-0635) são mais nítidos com o aquecimento a 700°C, indicando que a desidroxilação permite maior interação do K⁺ com alumino silicato. Também podem ser visualizados picos compatíveis com K₂O (PDF2: 27-0431). Outros trabalhos também identificaram esta fase cristalina em argilominerais (SHAN *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2014).

A Figura 4.11 mostra a difração de raios-X da argila funcionalizada por hidróxido de potássio. No catalisador ‘AR+KOH a 400°C’ pode ser percebido a presença do KOH (PDF2: 01-1054) não reagido e alguns planos de reflexão compatíveis com K₂O (PDF2: 27-0431). O hidróxido de potássio reage mais intensamente no catalisador ‘AR+KOH a 700°C’, formando a fase cristalina compatível com o KAlSiO₄ (PDF2: 76-0635).

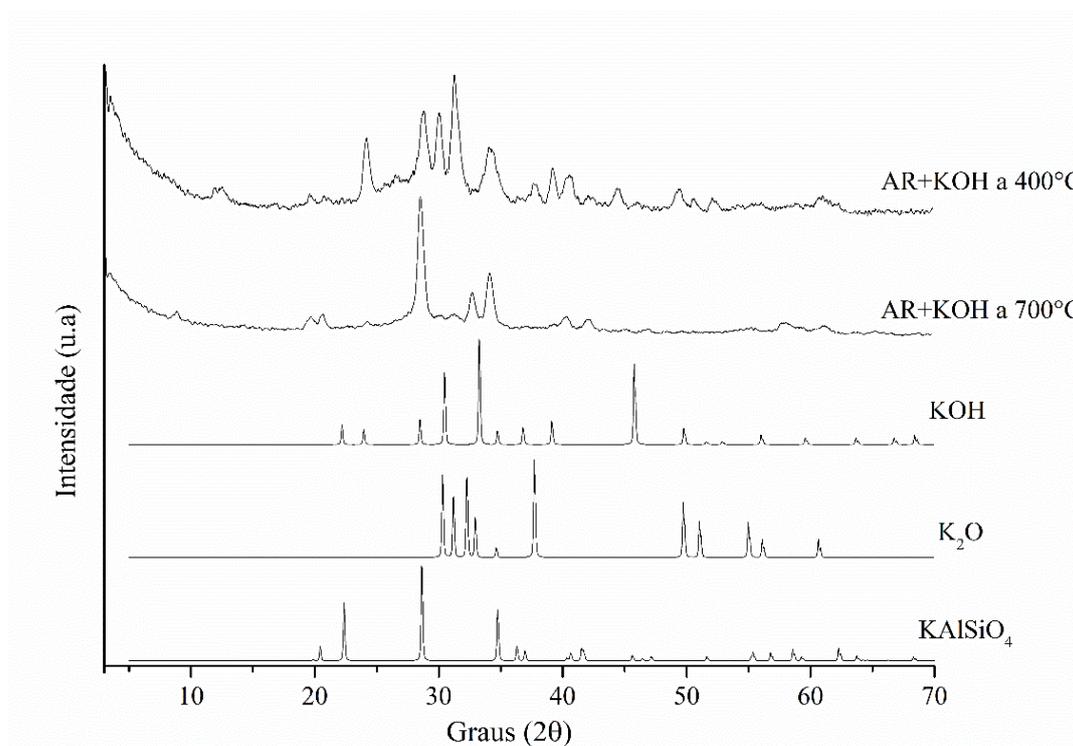


Figura 4.11 – Difratograma da argila funcionalizada por KOH e ativada a 400 e a 700°C.

A formação de KAlSiO_4 bem cristalizada deve ocorrer a temperaturas elevadas (950°C), como descrito no trabalho de (KAWAHARA *et al.*, 1987). Todavia, são observados alguns planos de reflexão destes cristais a 400°C , os quais torna-se mais bem definidos a 700°C . A presença de fases cristalina similar a kalsilita (KAlSiO_4) em catalisadores heterogêneos pode ser relacionada a baixa eficiência destes catalisadores na transesterificação (WEN *et al.*, 2010; WEN; YAN, 2011).

Os espectros de absorção em infravermelho da bentonita e catalisadores são apresentados na Figura 4.12. As bandas de absorção entre 4000 a 3000 cm^{-1} atribuída a vibrações O-H e as bandas entre 2000 e 1200 cm^{-1} dedicadas a compostos com carbonato (POVNNENNYKH, 1978).

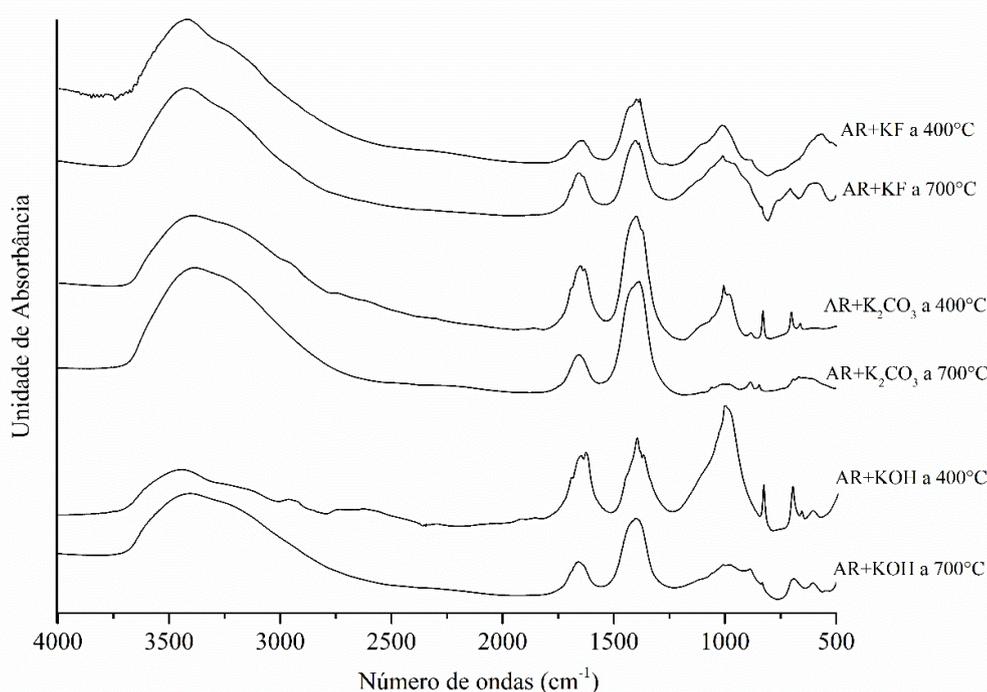


Figura 4.12 – Espectro de infravermelho da argila funcionalizada por KF, K_2CO_3 e KOH.

As bandas atribuídas as ligações O-H estrutural da Montmorillonita e Caulinita, atribuída a vibração 3693 e 3630 cm^{-1} , são reduzidas com o processo de síntese dos catalisadores; sendo substituída por uma banda larga entre 3707 e 2600 cm^{-1} , que pode ser

atribuída a adsorção de água à superfície dos catalisadores (MADEJOVÁ, 2003; YAN; ROTH; LOW, 1996).

Na bentonita aquecidas a 400°C e 700°C, as bandas de absorção do O-C-O entre 1650 e 1383 cm^{-1} são tênues com a adição de potássio. Estas bandas tornam-se mais definidas, sugerindo a formação de ligações K-CO, devido à adsorção do CO_2 atmosférico (ZHU *et al.*, 2019). A presença de carbonato de potássio não reagido no catalisador ‘AR+ K_2C_3 a 400°C’ pode ser relacionada a pequenas vibrações em 1700 cm^{-1} (MILLER; WILKINS, 1952).

A banda de absorção em infravermelho com maior intensidade está em 1000 cm^{-1} , a qual é atribuída a ligação Si-O. Com o aumento na temperatura de síntese do catalisador estas bandas perdem intensidade, mais expressivamente nos catalisadores ‘AR+ K_2C_3 a 700°C’ e ‘AR+KOH a 700°C’. No catalisador ‘AR+KOH a 700°C’ e ‘AR+KF a 700°C’ a banda de vibração em 430 - 450 cm^{-1} pode ser atribuída a presença da ligação K-F. A interação Al-F também relacionada à presença da fase cristalina $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$ é atribuída a vibração em 607 cm^{-1} (LIU *et al.*, 2013).

Os espectros de absorção do carbonato de potássio podem ser atribuídos as bandas de absorção próximas a 884 e 831 cm^{-1} e são observadas com maior intensidade no catalisador ‘AR+ K_2C_3 a 400°C’ e de maneira menos intensa em ‘AR+ K_2C_3 a 700°C’. A interação M-CO (M= Al, Fe e Mg) é indicada pela banda em 663 cm^{-1} (MILLER; WILKINS, 1952).

A banda de absorção em 995 cm^{-1} é atribuída à ligação K-OH (AHMADPOUR; MAHBOUB; FARMAD, 2013). No catalisador ‘AR+KOH a 400°C’ esta banda é bem definida, indicando que pouco reagente foi consumido. Entretanto, no ‘AR+KOH a 700°C’ estas bandas são difusas, sugerindo que todo o reagente foi consumido para formação de KAlSiO_4 (PARTHASARATHY; SANTOSH, 2015).

A alcalinidade obtida por indicadores de Hammett pode ser visualizada na Tabela 4.6, podendo ser evidenciado que o processo de tratamento com os íons K^+ produziu alterações na

força básica da bentonita, sendo o catalisador ‘AR+K₂CO₃ a 400°C’ o com alcalinidade mais acentuada.

Tabela 4.6 - Alcalinidade da argila e catalisadores.

Catalisadores	Alcalinidade H ₀
‘AR+K ₂ CO ₃ a 400°C’	26,5 <H ₀ < 18,4
‘AR+KF a 400°C’	15,0 <H ₀ < 11,0
‘AR+K ₂ CO ₃ a 700°C’	11,0 <H ₀ < 9,8
‘AR+KF a 700°C’	11,0 <H ₀ < 9,8
‘AR+KOH a 400°C’	11,0 <H ₀ < 9,8
‘AR+KOH a 700°C’	11,0 <H ₀ < 9,8
Argila natural	6,8 <H ₀ < 3,3

4.2.2 Caracterização da argila funcionalizada por K₂SO₄, KHSO₄, NaF Na₂SiF₆ e KCl

A difração de raios-X da argila funcionalizada por íons sulfatos são apresentadas na Figura 4.13. O catalisador ‘AR+KHSO₄ a 700°C’ não exibe nenhum dos picos característicos da montmorillonita e são observadas algumas fases cristalinas do KHSO₄ (PDF2: 72-1128) e K₂S (PDF2: 23-0496). No catalisador ‘AR+K₂SO₄ a 400°C’ não foi observado nenhum dos picos característicos da Montmorillonita, sendo observadas as fases cristalinas do K₃Al(SO₄)₃ (PDF2: 27-1337); sugerindo que todo o reagente interagiu com a bentonita.

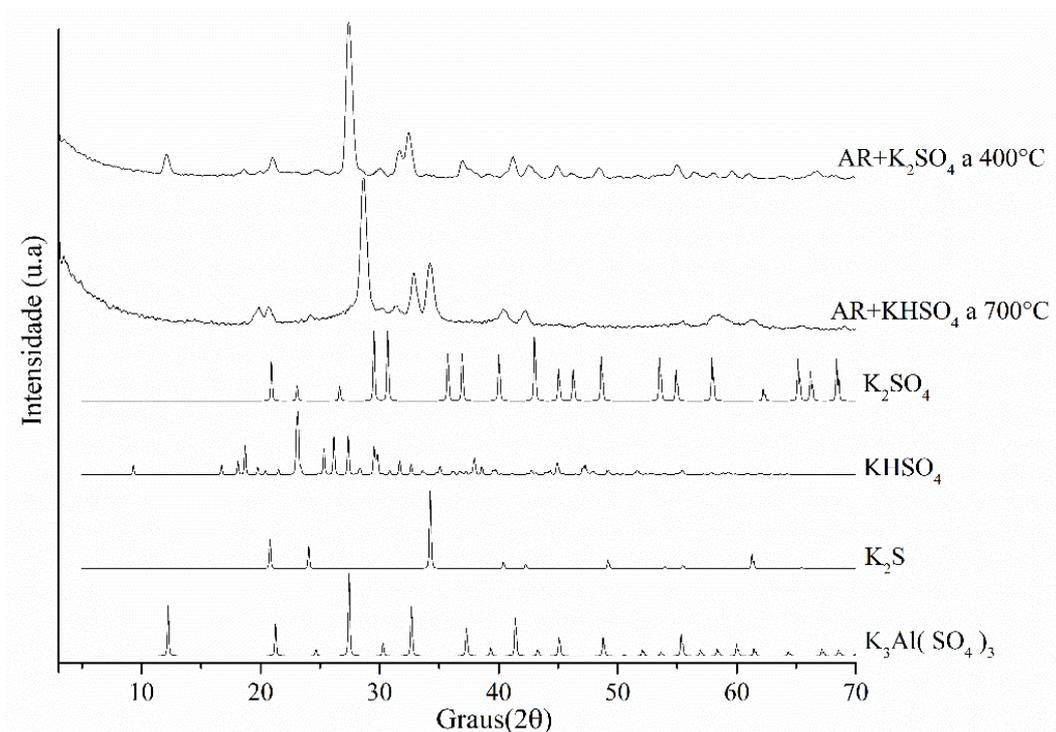


Figura 4.13 – Difratoograma da argila funcionalizada por K₂SO₄ e KHSO₄.

A Figura 4.14 exibe a difração de raios-X da argila funcionalizada por Na₂SiF₆, NaF e KCl.

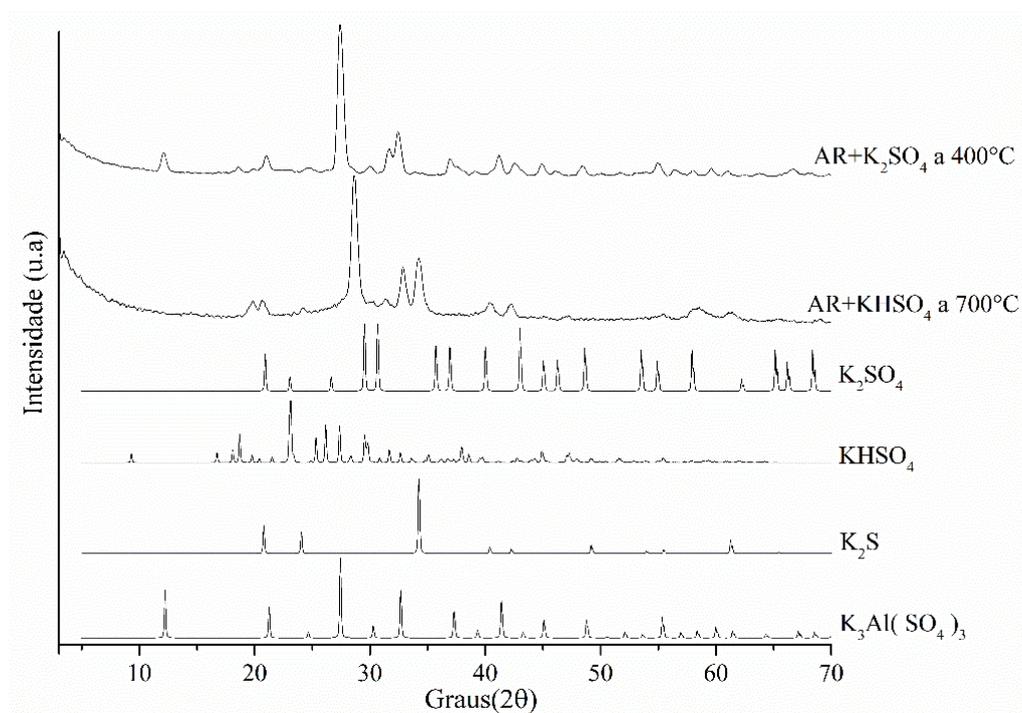


Figura 4.14 – Difratoograma da argila funcionalizada por Na₂SiF₆, NaF e KCl.

Nos catalisadores contendo sódio ('AR+NaF a 700°C' e 'AR+Na₂SiF₆ a 400°C') são observadas estruturas cristalinas distintas dos catalisadores contendo potássio. No catalisador 'AR+NaF a 400°C' são perceptíveis alguns picos característicos da montmorillonita e do NaF (PDF2: 36-1455). No catalisador 'AR+Na₂SiF₆ a 400°C' são observados alguns planos de reflexão do AlNaSiO₄ (PDF2: 02-0625) e do Na₂SiF₆ (75-0984) que surgiu parcialmente com a argila.

No catalisador 'AR+KCl a 400°C' é possível identificar os picos de reflexão do KAlCl₂O (PDF2: 73-0631). Contudo, o padrão de difração deste é similar ao do KCl (PDF2: 75-0296), sendo distinto deste por pico de baixa intensidade em 2 θ igual a 20°; não sendo possível, portanto, afirmar com maior precisão que há formação do KAlCl₂O ou apenas a presença de KCl.

A alcalinidade destes catalisadores, obtidos com base nos indicadores de Hammett, é apresentada na Tabela 4.7. Pode ser percebido que os catalisadores produzidos com KCl, Na₂SiF₆ e K₂SO₄ apresentam características ácidas e os catalisadores KHSO₄ e NaF uma característica que sugere serem levemente ácidos. Os resultados diferem de outros catalisadores funcionalizados com íons de potássio que exibem alcalinidade superior a H₀ > 7,2 (HÁJEK *et al.*, 2012).

Tabela 4.7 – Alcalinidade dos catalisadores.

Catalisadores	Alcalinidade H ₀
'AR+NaF a 700°C'	7,2 <H ₀ < 6,8
'AR+KHSO ₄ a 700°C'	7,2 <H ₀ < 6,8
'AR+KCl a 400°C'	6,8 <H ₀ < 3,3
'AR+Na ₂ SiF ₆ a 400°C'	6,8 <H ₀ < 3,3
'AR+K ₂ SO ₄ a 400°C'	3,3 <H ₀

Os catalisadores 'AR+NaF a 700°C' e 'AR+Na₂SiF₆ a 400°C' possuem baixa alcalinidade, ao contrário de outros catalisadores de Montmorillonita com flúor, como os

produzidos com fluoreto de potássio. Este resultado sugere que o flúor não atua isoladamente na formação de sítios de elevada alcalinidade, mas que o potássio e o flúor desempenham alguma função conjugada.

Há alguns indícios que o F^- substitui parcialmente o oxigênio na estrutura cristalina da argila e o K^+ então pode ser adsorvido pelas bordas das argilas que, contendo OH^- , exercem um comportamento similar ao KOH na reação de transesterificação ou mesmo K_2O (DEGIRMENBASI; BOZ; KALYON, 2014; MODIBA; OSIFO; RUTTO, 2014). Outra possibilidade para explicar a baixa alcalinidade é o excesso de sódio que pode intensificar as características ácidas destes sólidos (ISLAM *et al.*, 2013).

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 4.15 exibe os espectros da bentonita funcionalizada por KCl , Na_2SiF_6 e K_2SO_4 . As bandas vibracionais característica do cloreto não estão presentes no intervalo entre 1800 a 500 cm^{-1} . As bandas vibracionais característica de SO_4^{2-} , estão localizadas entre 700 - 600 cm^{-1} e em 1100 cm^{-1} .

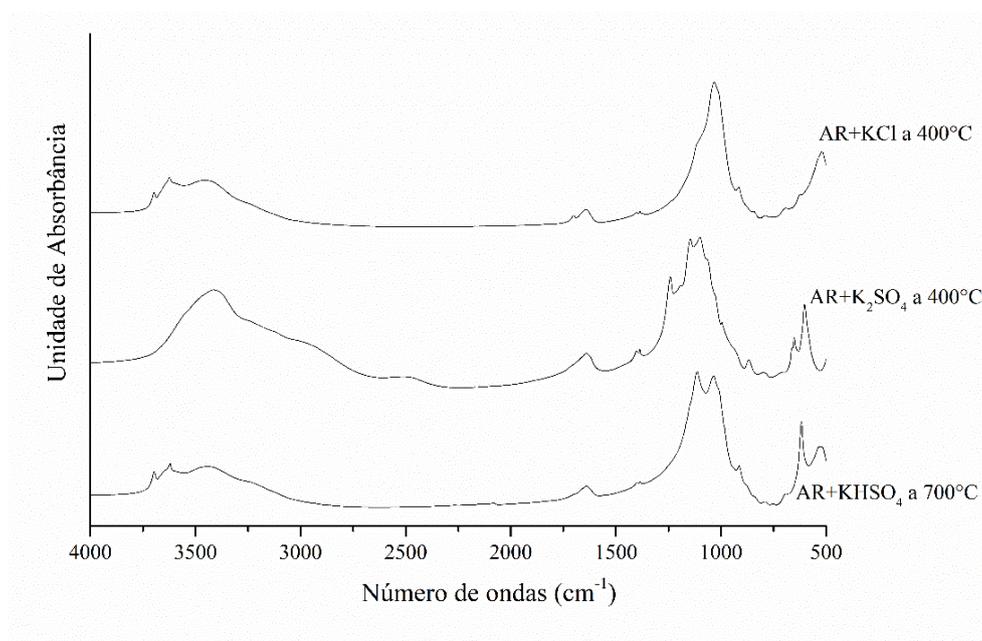


Figura 4.15 – Espectro de infravermelho da argila funcionalizada por KCl , K_2SO_4 e $KHSO_4$.

Nos catalisadores ‘AR+K₂SO₄ a 400°C’ e ‘AR+KHSO₄ a 700°C’ é observada a região vibracional em 616 cm⁻¹, sugerindo uma ligação M-SO₄ e no ‘AR+KHSO₄ a 700°C’ não é observado a região em torno de 1100 cm⁻¹. Contudo, é perceptível vibração em 913 cm⁻¹, 1000-1100 e 1242 cm⁻¹, correspondente a HSO₄⁻ (MILLER; WILKINS, 1952). Uma banda localizada em 1031 cm⁻¹ está relacionada a ligação Si-OH que não é perceptível no ‘AR+K₂SO₄ a 400°C’ (FARMER; RUSSELL, 1964).

4.3 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

4.3.1 Ensaios exploratórios

Os ensaios exploratórios serviram para estabelecer parâmetros gerais sobre a aplicação de argila bentonita funcionalizada. Inicialmente a reação de transesterificação etílica e metílica do óleo de algodão foi catalisada pelo ‘AR+KF a 400°C’, com temperatura reacional de 70°C. Os resultados da transesterificação do óleo de algodão são observados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Resultados da reação de transesterificação exploratória.

Ensaio #	Álcool	Razão molar (álcool : óleo)	Catalisadores	Concentração de catalisador (%)	Tempo de reação (h)	Conversão (%)
1	Etanol	10:1	Argila natural	20	2	8
2	Etanol	10:1	‘AR+KF a 400°C’	5	2	0
3	Etanol	10:1	‘AR+KF a 400°C’	20	6	59
4	Etanol	15:1	‘AR+KF a 400°C’	20	2	56
5	Etanol	10:1	‘AR+KF a 400°C’	20	2	46
6	Metanol	10:1	‘AR+KF a 400°C’	20	2	93

A transesterificação metílica apresentou conversão de 93%. O resultado é compatível com outros estudos (SILVA *et al.*, 2014). Os resultados sugerem ser possível obter conversão de 59% na transesterificação etílica com tempo de reação de seis horas.

Apenas utilizando a bentonita natural como catalisador não foi possível obter conversão do óleo a seus éteres. Contudo, na presença do catalisador 'AR+KF a 400°C' foi possível obter alguma conversão. A concentração de catalisador na reação contribui para favorecer o aumento na conversão. Com a adição de 5% de catalisador não é identificada conversão. Entretanto, com a adição de 20% de catalisador, em condições análogas de reação, foi obtida 46% de conversão. As condições adequadas para adição de catalisador ainda precisam ser definidas.

A razão molar estequiométrica (álcool/óleo) para a referida reação é da ordem de 5/1. Todavia, para promover um desequilíbrio em favor do produto é adicionado quantidade superior de álcool. Inicialmente, foi utilizada razão molar de 10/1, sendo possível obter conversão de 46% com tempo de reação de 2 h e com tempo de reação de 6 h foi observado 59% de conversão. A alteração no equilíbrio da reação, com aumento da razão molar para 15/1, promoveu aumento na conversão a 56%. Possivelmente pode ser obtida conversão mais elevada com ajustes na razão molar e tempo de reação, bem como da concentração de catalisador.

A influência do tempo na reação de transesterificação etílica pode ser visualizada na Figura 4.16. Foi possível alcançar conversão de aproximadamente 65% com tempo de reação de 10 h. Apesar da baixa conversão, os resultados são notadamente melhores que os observados em outros trabalhos; motivando maiores investigações sobre a transesterificação etílica catalisada por bentonita funcionalizada (BOKADE; YADAV, 2007; SANTOS *et al.*, 2015).

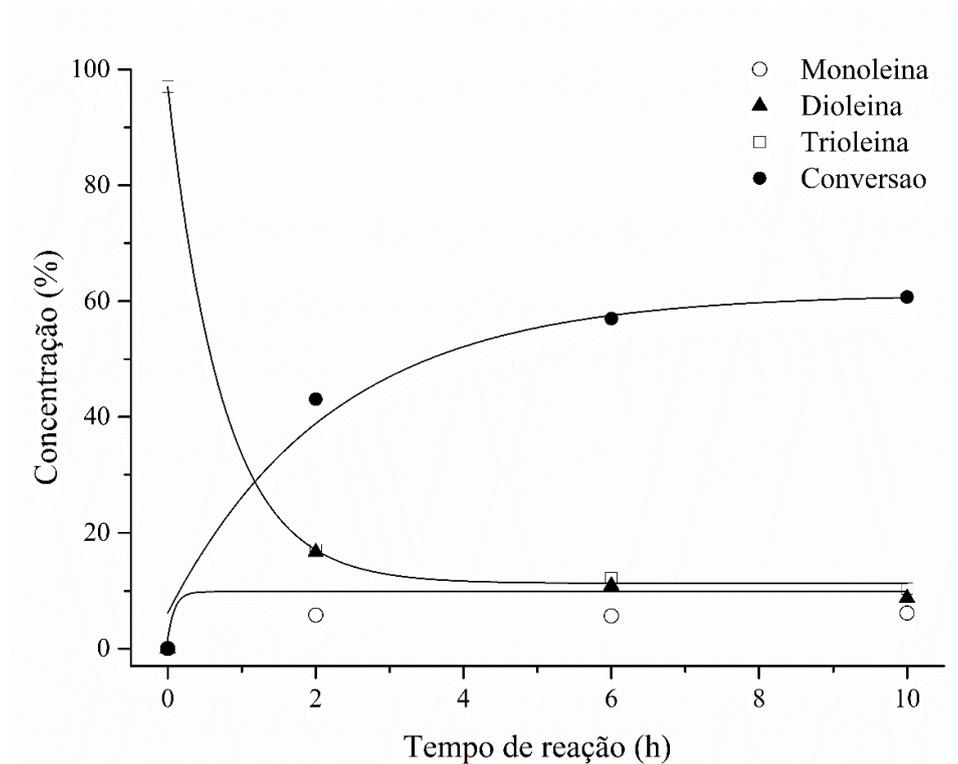


Figura 4.16 – Conversão em função do tempo da transesterificação etílica.

Visto que a conversão da reação de transesterificação etílica do óleo de algodão catalisada por argila funcionalizada ainda foi menor que 65%, mesmo com tempo reacional de 10 h, foi investigada o efeito da temperatura e do tipo de catalisador nesta reação com o auxílio de um reator de micro-ondas.

A reação de transesterificação do óleo de algodão em reator de micro-ondas avaliou a capacidade de aquecimento da reação usando catalisadores de bentonita funcionalizada por diferentes fontes de K^+ . A concentração de catalisador foi de 10% em massa em relação a massa de óleo e razão molar álcool/óleo de 10/1. A temperatura limite a ser alcançada foi estipulada em 150°C em 10 min com pressão máxima de 250 Psi.

A Figura 4.17 exibe o cromatograma do produto das reações com cada um dos catalisadores. Sugere-se que a transesterificação etílica em reator de micro-ondas produziu alguma alteração no padrão cromatográfico do óleo de algodão. A temperatura máxima alcançada foi de 110°C.

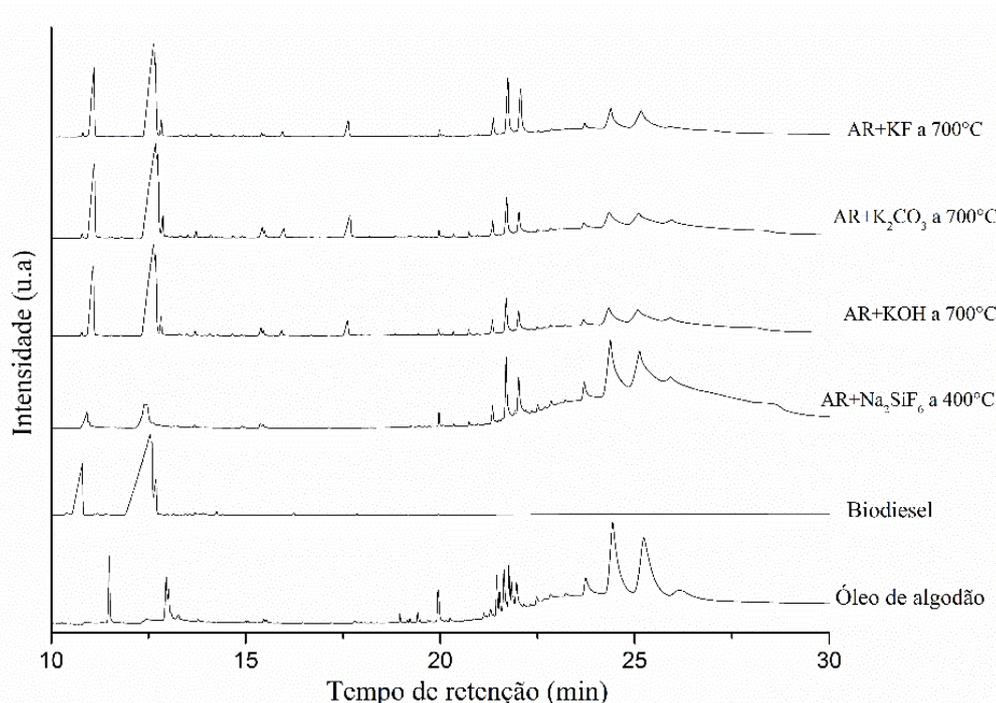


Figura 4.17 - Cromatograma da fase oleosa da transesterificação em reator de micro-ondas.

O aumento rápido da temperatura reacional é uma das vantagens dos reatores de micro-ondas, visto a possibilidade de redução dos custos com consumo de eletricidade, bem como favorece a maior velocidade da reação (FATIMAH; YUDHA, 2017). O aumento rápido da temperatura reacional está relacionada a capacidade da irradiação de micro-ondas que ativa rapidamente as moléculas polares e iônicas, como o álcool, a mudança do campo elétrico, que interage com os dipolos moleculares e íons, fazendo com que essas moléculas ou íons tenham uma rotação rápida e calor seja gerado devido ao atrito molecular (AZCAN; DANISMAN, 2007; NOMANBHAY; ONG, 2017).

As conversões assim obtidas podem ser visualizadas na Tabela 4.9. Os melhores desempenhos foram obtidos com a argila funcionalizada por K_2CO_3 (67%), KOH (62%) e por fim o KF (51%). A notória eficiência catalítica destes sólidos pode estar relacionada a sua elevada alcalinidade, onde alguns estudos sugerem estar relacionada à presença de K_2O na superfície da montmorillonita (BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2013; DEGIRMENBASI; BOZ; KALYON, 2014; SOETAREDJO *et al.*, 2011).

Tabela 4.9 – Conversão da transesterificação em reator de micro-ondas.

Ensaio #	Catalisadores	Concentração de catalisador (%)	Razão molar (álcool/óleo)	Conversão (%)
1	‘AR+KF a 700°C’	10	10/1	51
2	‘AR+K ₂ CO ₃ a 700°C’	10	10/1	67
3	‘AR+KOH a 700°C’	10	10/1	62
4	‘AR+Na ₂ SiF ₆ a 400°C’	10	10/1	7

A montmorillonita funcionalizada por KF, KOH e K₂CO₃, forma sítios capazes de catalisar a transesterificação etílica do óleo de algodão. São observados em outras investigações que catalisadores assim produzidos exibem eficiência catalítica similar na reação de transesterificação metílica aquecida em banho térmico à temperatura reacional inferior 100°C (BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2013) e a transesterificação etílica à temperatura reacional superior a 100°C (ZEMPULSKI *et al.*, 2020).

A bentonita funcionalizada por Na₂SiF₆ não apresenta atividade catalítica em reator de micro-ondas, podendo ser associada a elevada acidez deste sólido. Alguns relatos demonstram que catalisadores heterogêneos de elevada acidez algumas vezes exigem temperatura reacional mais elevada que 110°C para obter algum sucesso (LOTERO *et al.*, 2005; MANSIR *et al.*, 2017).

4.3.2 *Reação de transesterificação catalisada por bentonita funcionalizada por KF, K₂CO₃ e KOH*

Foram realizados ensaios de transesterificação metílica e etílica do óleo de algodão com catalisadores produzidos com diferentes fontes de potássio. O desempenho da transesterificação etílica foi estimado por espectroscopia de infravermelho e alguns ensaios foram também analisados por cromatografia gasosa. Os parâmetros experimentais podem ser visualizados na Tabela 3.6 e Tabela 3.7.

Podem ser visualizadas na Figura 4.18 os espectros em infravermelho na região da banda de vibração do alongamento do grupo carbonila para as diferentes condições de transesterificação etílica. A banda de estiramento C=O do triglicerídeo, na amostra do óleo de algodão natural, foi observada em 1743 cm^{-1} , deslocada gradualmente a 1735 cm^{-1} no éster etílico (ZAGONEL; PERALTA-ZAMORA; RAMOS, 2004).

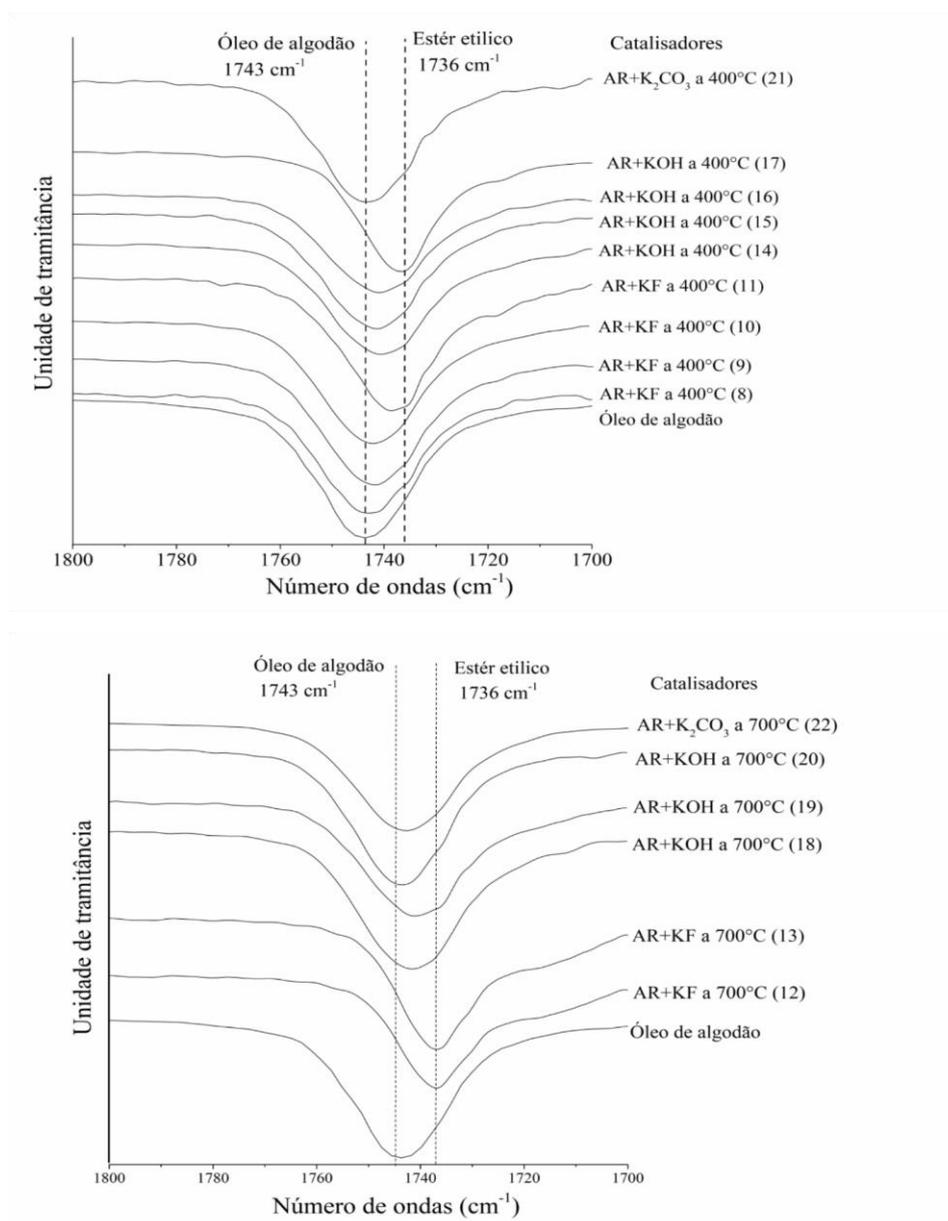


Figura 4.18 – Espectro de infravermelho do produto da transesterificação, evidenciando o descolamento da bandas em 1743 cm^{-1} .

O deslocamento máximo observado foi quando utilizado 10% catalisador 'AR+K₂CO₃ a 400°C', com razão molar etanol/óleo de 10/1 (espectro 21), 10% e 20% do catalisador 'AR+KF a 700°C' com razão molar 10/1 (espectro 12 e 13), sugerindo que estes catalisadores são mais eficientes. O catalisador 'AR+KOH a 700°C' nas mesmas condições (espectro 19) não apresentou deslocamento; e o catalisador 'AR+K₂CO₃ a 700°C' (espectro 22) sofreu um pequeno deslocamento para 1741cm⁻¹.

Os resultados da análise por cromatografia gasosa para estas reações, exibidas na Tabela 4.10 corroboram com as observações obtidas com os espectros de infravermelho, onde as reações realizadas com 10% de catalisador e razão molar 10/1 com o catalisador 'AR+KF a 700°C' (espectro 12), 'AR+K₂CO₃ a 700°C' (espectro 22) e 'AR+KOH a 700°C' (espectro 19) exibiram conversão de 35%, 26% e 0%; respectivamente.

Os resultados das análises do deslocamento da banda da carbonila sugerem que os melhores catalisadores são os sintetizados com fluoreto de potássio a 700°C e carbonato de potássio a 400°C. Não foi possível identificar a influência da razão molar no deslocamento da banda da carbonila em nenhum dos catalisadores.

A concentração de catalisador contribuiu para melhorar o desempenho da reação, conforme observado na reação que usou 5% de 'AR+KF a 400°C' (espectro 8) que teve 2 cm⁻¹ de deslocamento em comparação com a reação que usou 20% de 'AR+KF a 400°C' (espectro 11) que o deslocamento foi de 5 cm⁻¹.

A eficiência dos catalisadores na transesterificação etílica e metílica obtidas por cromatografia gasosa é apresentada na Tabela 4.10. A transesterificação usando 'AR+KF a 400°C' produziu baixa conversão com metanol e etanol. O catalisador 'AR+K₂CO₃ a 400°C' produziu conversão superior a 90%. O uso de 20% de catalisador com razão molar de 20/1 não proporcionou variação apreciável na conversão. Sendo assim, uma razão molar de 5/1 e 10% de catalisador são suficientes para transesterificação com o 'AR+K₂CO₃ a 400°C'.

Tabela 4.10 - Eficiência dos catalisadores.

Ensaio #	Álcool	Catalisador	% catalisador	Razão molar (álcool/óleo)	Conversão (%)
1	Metanol	Argila natural	15	10/1	23
2	Metanol	'AR+KF a 400°C'	20	20/1	41
3	Metanol	'AR+KF a 400°C'	10	05/1	0
4	Metanol	'AR+K ₂ CO ₃ a 700°C'	20	10/1	22
5	Metanol	'AR+K ₂ CO ₃ a 400°C'	20	10/1	91
6	Metanol	'AR+K ₂ CO ₃ a 400°C'	10	05/1	89
7	Metanol	'AR+KOH a 400°C'	10	10/1	32
12	Etanol	'AR+KF a 700°C'	10	10/1	35
19	Etanol	'AR+KOH a 700°C'	10	10/1	0
22	Etanol	'AR+K ₂ CO ₃ a 700°C'	10	10/1	26

A baixa conversão da transesterificação metílica usando os catalisadores 'AR+K₂CO₃ a 700°C' (22%) e 'AR+KOH a 400°C' (32%) e a ausência de deslocamento da banda da carbonila observadas nos espectros de infravermelho para o catalisador 'AR+KOH a 700°C' e 'AR+K₂CO₃ a 700°C', sugerem que a formação dos cristalitos de KAlSiO₄ não é favorável a transesterificação, como relato por Wen *et al.*, 2010.

A baixa eficiência associada a presença de KAlSiO pode ser atribuída a peculiaridade da sua estrutura cristalina, visto que as bordas do cristal são constituídas de AlO₄ e SiO₄ que envolve o K⁺, como descritos no trabalho de Kremenović *et al.*, 2013.

4.2.1 Estabilidade do catalisador após a transesterificação

A estabilidade química do catalisador 'AR+K₂CO₃ a 400°C' foi investigada. Para tanto foi adicionado uma massa de catalisador em etanol e em seguida investigada a composição química e alcalinidade deste.

O ensaio de dissolução em etanol indicou perda apreciável na concentração de K⁺. No catalisador 'AR+K₂CO₃ a 400°C' a concentração de potássio era de 38,8%. Esta quantidade é similar as observadas em outras investigações (BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2013;

SILVEIRA *et al.*, 2019). Após o processo de dissolução a concentração de potássio passou a 0,23% devido a compostos contendo potássio serem solubilizados no etanol. Entretanto, a análise de alcalinidade por indicadores de Hammett indica que não houve alteração na alcalinidade do catalisador, sendo mantida estável a $26,5 < H_0 < 18,4$; mesmo com alguma perda de K^+ . Alguns trabalhos relatam comportamento similar na estabilidade do K^+ no catalisador mesmo mantendo sua possível atividade catalítica (SHAN *et al.*, 2016; SILVEIRA *et al.*, 2019; SUN; QIU; YANG, 2016).

4.3.3 *Reação de transesterificação catalisada por bentonita funcionalizada por K_2SO_4 , $KHSO_4$, KCl , Na_2SiF_6 e NaF*

A Figura 4.19 exibe os cromatogramas do óleo de algodão e do produto da transesterificação etílica e metílica catalisada por ‘AR+KCl a 400°C’, ‘AR+KHSO₄ a 700°C’, ‘AR+K₂SO₄ a 400°C’, ‘AR+Na₂SiF₆ a 400°C’ e ‘AR+NaF a 400°C’.

O padrão cromatográfico do óleo de algodão difere substancialmente do biodiesel padrão. O tempo de retenção entre 23 a 27 min pode ser relacionado a presença de trioleína. A região entre 22 a 21 min está relacionada a dioleína e a região em torno de 19 min de retenção pode ser atribuída a monoleína. Por fim, a região entre 10 a 13 min de retenção pode ser relacionada a éster. É possível perceber que alguns padrões cromatográficos não diferem substancialmente do cromatograma do óleo de algodão, sugerindo que houve baixa ou nenhuma conversão e que outras reações são mais similares ao cromatograma do biodiesel padrão.

O padrão cromatográfico da fração apolar da reação de transesterificação metílica do óleo de algodão catalisada por argila natural aquecida a 700°C ou a 400°C se assemelha ao do óleo de algodão, sugerindo que houve baixa conversão.

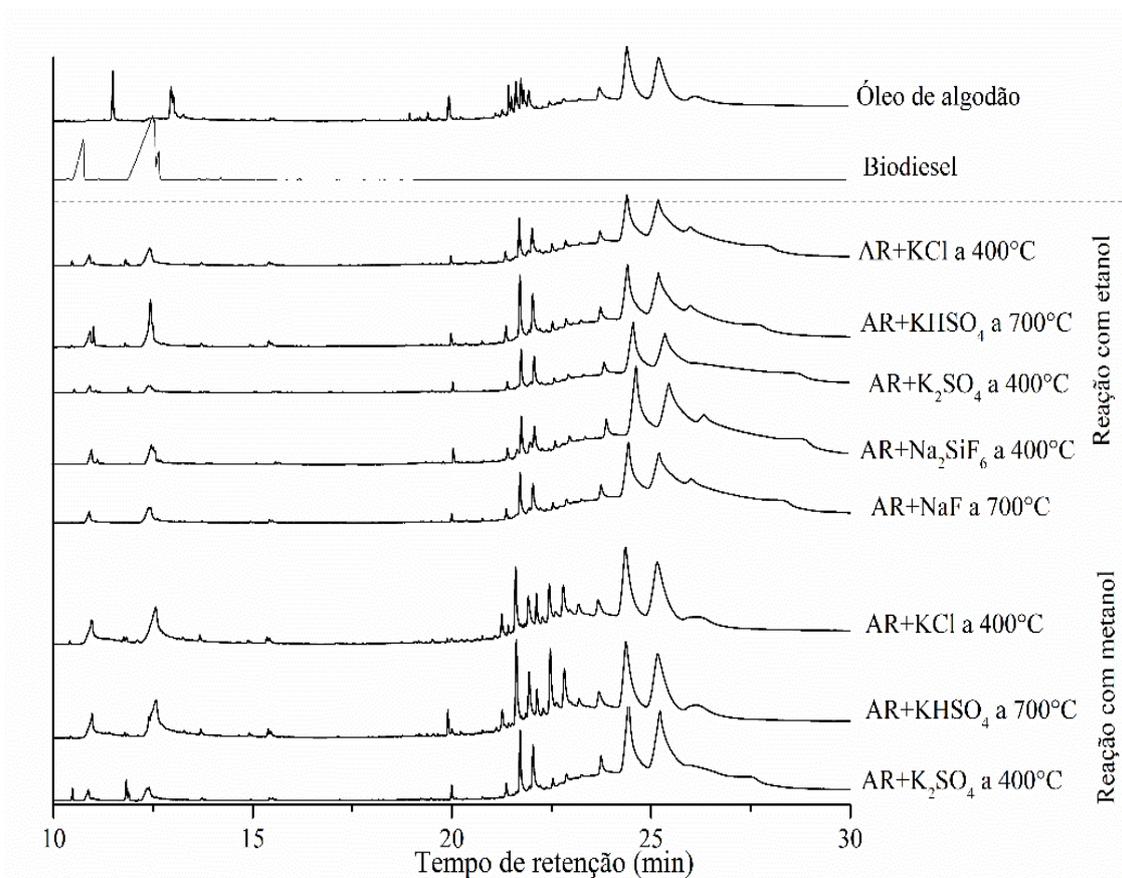


Figura 4.19 - Cromatograma do óleo de algodão e do produto da transesterificação.

A aplicação de catalisadores produzidos com potássio favoreceu a mudança no padrão do cromatograma do óleo de algodão, assemelhando-o ao do biodiesel padrão, sugerindo que houve alguma conversão. Os padrões do cromatograma das reações de transesterificação etílica e metílica catalisadas por ‘AR+KCl a 400°C’, ‘AR+KHSO₄ a 700°C’ e ‘AR+K₂SO₄ a 400°C’ se assemelham ao óleo de algodão. Quando aplicados catalisadores com sódio, o padrão do cromatograma se assemelha ao do óleo de algodão, indicando uma baixa conversão.

A conversão do óleo de algodão pode ser visualizada na Tabela 4.11. É observada diferença na atividade catalítica de montmorillonita funcionalizada por sódio e potássio. Os catalisadores de montmorillonita com sódio (‘AR+Na₂SiF₆ a 400°C’ e ‘AR+NaF a 700°C’) são notadamente ácidos e não exibem atividade catalítica.

Tabela 4.11 - Conversão da transesterificação metílica e etílica.

Ensaio #	Catalisadores	Álcool	Concentração de catalisador (%)	Razão molar (álcool/óleo)	Conversão (%)
1	'AR+KCl a 400°C'	Etanol	10	10/1	3
2	'AR+KHSO ₄ a 700°C'	Etanol	10	10/1	0
3	'AR+K ₂ SO ₄ a 400°C'	Etanol	10	10/1	4
4	'AR+Na ₂ SiF ₆ a 400°C'	Etanol	10	10/1	0
5	'AR+NaF a 700°C'	Etanol	10	10/1	0
6	'AR+KCl a 400°C'	Metanol	10	10/1	22
7	'AR+KHSO ₄ a 700°C'	Metanol	10	10/1	7
8	'AR+K ₂ SO ₄ a 400°C'	Metanol	10	10/1	19

A transesterificação metílica catalisada por sólidos alcalinos normalmente requer temperaturas reacionais abaixo de 100°C (HELWANI *et al.*, 2009) e quando usados catalisadores sólidos de caráter ácido é necessário temperaturas mais elevadas que podem chegar a 400°C para alcançar alguma conversão (LIU *et al.*, 2007; SANI; DAUD; ABDUL, 2014). Os resultados sugerem que a diferença no desempenho do catalisador contendo sódio em substituição ao potássio está relacionada a capacidade de adsorção preferencial destes íons.

Devido ao aquecimento durante o processo de síntese dos catalisadores há ligações químicas parcialmente quebradas do tipo M-OH (M = Si, Al, Mg ou Fe). Então os íons de flúor podem substituir diretamente os grupos -OH ou serem fixados na camada intermediária de montmorillonita por ligação com cátions adsorvidos (DU *et al.*, 2011). Por outro lado, quando a montmorillonita é exposta a solução aquosa com diferentes íons, a mesma poderá adsorver os íons de maneira diferente, sendo preferencialmente adsorvido $Li > Na > K$, devido a diferença na protonação da água (MORTLAND; RAMAN, 1968; NIR *et al.*, 1986; SPOSITO; PROST, 1982).

Devido a capacidade de adsorção preferência de íons pelas argilas, a montmorillonita têm maior afinidade de adsorção por sódio em comparação ao potássio. Esta observação favorece a formação de sítios ácidos na Montmorillonita funcionalizada por NaF ($7,2 < H_0 < 6,8$)

e Na_2SiF_6 ($6,8 < \text{H}_0 < 3,3$), em comparação com o uso de KF, catalisadores ‘AR+KF a 400°C’ e ‘AR+KF a 700°C’, que possuem força básica superior a $\text{H}_0 < 9,8$.

O catalisador ‘KCl a 400°C’ apresentou baixa atividade catalítica que pode ser associada a elevada acidez deste catalisador com intervalo entre $6,8 < \text{H}_0 < 3,3$. Este resultado pode estar relacionado ao mecanismo de adsorção predominante de flúor por troca iônica entre os grupos hidroxila da rede cristalina da argila que, conseqüentemente, libera íons hidróxido, favorecendo o aumento da alcalinidade da solução. Contudo, o flúor também pode ser imobilizado pela formação de complexos ou precipitados (KAU; SMITH; BINNING, 1998).

Catalisadores sintetizados com óxido de cálcio funcionalizado com KCl alcançaram elevada conversão na transesterificação metílica a 65°C, possivelmente devido a presença de K_2O em superfície, conferindo a este um caráter alcalino (MAR; SOMSOOK, 2012; YU; HAN; MI, 2014). A presença apenas de potássio não configura um catalisador ativo para a transesterificação. A presença de Cl^- e SO_4^{2-} influenciam negativamente na atividade catalítica e a presença CO_3^{2-} , OH^- e F^- exibem elevada capacidade catalítica na transesterificação etílica e metílica (KABASHIMA *et al.*, 2000).

Os catalisadores ‘AR+KHSO₄ a 700°C’ e ‘AR+K₂SO₄ a 400°C’ também apresentaram baixa conversão com metanol e etanol, com conversão máxima de 7% quando aplicado o ‘AR+KHSO₄ a 700°C’ na transesterificação metílica. A baixa conversão destes catalisadores pode ser atribuída a elevada acidez. Este resultado difere de alguns estudos que usam sólidos funcionalizados por diferentes fontes de potássio, obtendo conversão superior a 90% na transesterificação metílica de óleos vegetais (BOZ; KARA, 2009; ISHAK; KAMARI, 2019).

Tal característica pode estar relacionada a capacidade de adsorção do ânion sulfato pela borda da argila, pois na face externa dos cristais de argila há ligações Al-OH₂ que são parcialmente danificadas durante o processo de síntese expondo, bordas com -OH em meio aquoso com a presença de SO_4^- que, durante o tempo de síntese do catalisador, substitui -OH

ligado ao Al^+ , formando $Al-HSO_4$ nas bordas da argila (RAO; SRIDHARAN, 1984; SADEGHALVAD *et al.*, 2021).

4.4 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA

A transesterificação catalisada por fluoreto de potássio em reator autoclave teve por objetivo obter biodiesel em condições reacionais mais amenas que as observadas em outros estudos. Foram realizados em reator aquecido e pressurizado, garantindo constante as massas de reagentes e catalisador.

A Tabela 4.12 apresenta os resultados de conversão da transesterificação. Os resultados mostram que a concentração do catalisador e a temperatura da reação foram fatores que impactaram fortemente a conversão da reação. A produção foi favorecida por uma temperatura mais baixa e maior concentração de catalisadores. Para verificar o efeito do método de síntese do catalisador, a transesterificação foi realizada a $140^{\circ}C$, por seis horas, utilizando concentração de catalisador de 10% p/p e razão molar álcool/óleo de 13/1 e catalisadores 'AR+KF_1.0 a $120^{\circ}C$ ' e 'AR+KF_0.25 a $120^{\circ}C$ '.

Os resultados sugerem que o método de síntese do catalisador, seja por impregnação ou por troca catiônica, não influenciou no desempenho da transesterificação de ética do óleo de algodão. A conversão obtida foi superior a 90% para todos os ensaios.

A temperatura da reação tem um forte efeito na taxa de conversão. Com o aumento da temperatura há um ganho substancial na taxa de conversão. A atividade catalítica foi de 0,27 g/g.h com a temperatura de reação de $100^{\circ}C$ (Ensaio# 1). A uma temperatura de $140^{\circ}C$ obteve-se uma conversão de 89% contra 86% a $120^{\circ}C$ e 39% a $100^{\circ}C$. Aumentando-se a temperatura para $140^{\circ}C$ foi possível melhorar a conversão, bem como a atividade catalítica que aumentou para 0,97 g/g.h (Ensaio# 3).

Tabela 4.12 - Conversão da transesterificação em condições otimizadas.

Ensaio	Temperatura (°C)	Concentração de catalisador (%)	Catalisadores	Tempo de reação (h)	Conversão (%)
1	100	10		6,0	49
2	120	10		6,0	86
3	140	10		6,0	89
4	140	3		3,0	39
5	140	6		3,0	92
6	140	10	'AR+KF_1.0 a 120°C'	3,0	88
7	100	10		3,0	38
8	120	6		1,5	94
9	120	6		2,0	93
10	120	6		3,0	95
11	120	6		4,0	99
12	140	10	'AR+KF_0.25 a 120°C'	6,0	94
13	140	10	'AR+KF_LIX a 120°C'	6,0	95
14*	140	10	'AR+KF_1.0 a 120°C'	6,0	89

* Catalisador KF_1.0 reutilizado após a reação a 140°C (Ensaio# 3).

O catalisador altamente alcalino teve um desempenho otimizado na conversão de óleo. Para avaliar a influência da concentração do catalisador na taxa de conversão foram realizadas transesterificações com variações na concentração do catalisador (3, 6 e 10% p/p) mantendo-se a temperatura em 140°C com tempo de reação de seis horas.

Usando a concentração de catalisador de 6% foi obtido 95% de conversão contra 88% com 10% de catalisador e 39% com 3% de catalisador. Os resultados indicam que a maior concentração de catalisador levou a um aumento na viscosidade do meio reacional e, conseqüentemente, dificultou a interação dos sítios ativos com os elementos reacionais, como também observado por Gao *et al.* (2008).

A sensibilidade na taxa de conversão pode ser observada em função do tempo de reação. Com a temperatura de reação de 100°C e 10% de catalisador, uma conversão de 38% foi obtida

em três horas de reação. Enquanto com um aumento no tempo de reação de seis horas foi observado um aumento de 11% na taxa de conversão. A baixa conversão em temperaturas mais amenas corrobora com os estudos de Santos *et al.* (2015).

A concentração do catalisador e a temperatura da reação contribuíram substancial e interdependentemente para a taxa de conversão. A adição do catalisador tem função limitada porque houve uma ligeira redução na taxa de conversão com 10% de catalisador. Quando a temperatura da reação é aumentada de 120°C para 140°C, aumenta a conversão de transesterificação em apenas 3%, o que sugere que a taxa de conversão é insensível ao aumento da temperatura acima deste nível. Assim, a temperatura de 120°C com 6% de catalisador foi escolhida para verificar a sensibilidade da taxa de conversão em função do tempo de reação.

O Ensaio 14, o segundo ciclo de reação, realizado à temperatura de 140°C, concentração de catalisador de 10% p/p e tempo de reação de seis horas, apresentou uma conversão de 89%, sendo quase a mesma conversão do primeiro ciclo catalítico. Com o catalisador 'AR+KF_1.0 a 120°C' na temperatura de reação de 120°C foi possível obter eficiência relativa (TOF) de 4,0 h⁻¹; resultado este semelhante à transesterificação com metanol catalisada por uma argila bentonita funcionalizada por fluoreto de potássio, observado em outras investigações, como observado na Tabela 2.3.

Percebe-se, portanto, que o tempo de reação deve ser inferior a 1:30 h para se obter uma conversão semelhante às aquelas observadas. Nos estudos de Pinto *et al.* (2016), conversões que podem chegar a 70% a temperatura de reação de 180°C e 8 h de reação usando uma Montmorillonita K-10 em um reator em batelada; e nos estudos de Zempulski *et al.* (2020), usando montmorillonita funcionalizada com fluoreto de potássio em um reator contínuo, uma conversão de 90% a 300°C é observada.

A caracterização dos produtos de alguns ensaios de transesterificação é apresentada na Tabela 4.13. O experimento número 12, foi realizado à temperatura de 140°C, catalisador

sintetizado por troca catiônica, concentração de catalisador de 10% p/p e tempo de reação de 6 h. Produziu um combustível com poder calorífico superior de 39,1 MJ/kg. Ressalta-se que o poder calorífico superior do óleo de algodão é 39,5 MJ/kg, o que se aproxima do poder calorífico do biodiesel e do diesel mineral (ONUWULI *et al.*, 2017).

Tabela 4.13 - Caracterização do produto da reação.

Ensaio #	Poder calorífico superior (MJ/kg)	Densidade (kg/m ³) a 27°C	Viscosidade cinemática (mm ² /sec) a 40°C	Sódio + potássio (mg/kg)	Cálcio + magnésio (mg/kg)
3	n.d	878,0	4,7	5,5	2,5
11	40,0	876,6	4,6	6,0	2,6
12*	39,1	919,3	34,0	6,6	3,3
Óleo de semente de algodão	39,5	916,5	33,7	5,4	2,3
Limites [1]	≥ 37	860-900	1,9-6	5	5
Referencias	(KOZUCH; MARTIN, 2012)	(ASTM D240, 2019)	(ASTM 4052, 2018)	(NBR 15553, 2019)	(NBR 15553, 2019)

*Catalisador produzido por troca catiônica.

O experimento número 11 foi realizado a 120°C, concentração de catalisador de 6% p/p e tempo de reação de 4 h, produzindo um combustível com poder calorífico de 40 MJ/kg. O experimento número 12 foi realizado na temperatura de 140°C, catalisador sintetizado por troca catiônica, concentração de catalisador de 10% p/p e tempo de reação de 6 h. Ocorreu a produção de um combustível com poder calorífico superior de 39,1 MJ/kg. Ressalta-se que o poder calorífico superior do óleo de algodão é 39,5 MJ/kg, o que se aproxima do poder calorífico do biodiesel e do diesel mineral (ONUWULI *et al.*, 2017).

No caso presente, portanto, as mudanças no tipo de catalisador e na temperatura de reação produziram pequenas mudanças no poder calorífico do biodiesel. A densidade e a viscosidade dos produtos dos ensaios 3 e 11 concordam com a regulamentação das normas de biodiesel. No entanto, para o ensaio número 12 o produto da reação tinha alta densidade e

viscosidade. A análise química do combustível indica aumento do teor de sódio e potássio em relação ao óleo de algodão, sugerindo lixiviação desses elementos do catalisador.

4.4.1 Estabilidade do catalisador após a reação

A análise química dos elementos principais da argila natural, do catalisador ‘KF_1.0 a 120°C’ e dos catalisadores após a reação de transesterificação são apresentadas na Tabela 4.14. As composições químicas da argila funcionalizada diferem da composição química da bentonita natural, principalmente pela presença de potássio e flúor devido aos métodos de síntese.

Houve redução da concentração de potássio no catalisador ‘AR+KF_1.0 a 120°C’ após o primeiro ciclo de reação e redução desprezível após o segundo ciclo de reação, indicando que este elemento é apenas parcialmente solubilizado durante o ciclo de reação. A concentração relativa de flúor aumenta em relação a concentração original do catalisador. Isso sugere que alguma fase cristalina responsável pela atividade catalítica formada no catalisador ‘AR+KF_1.0 a 120°C’ tem alguma estabilidade no ambiente reacional.

Tabela 4.14 - Composição química da argila e catalisador após os ciclos de reação.

Pseudo-óxidos (%)	Argila natural	Catalisadores		
		‘AR+KF_1.0 A 120°C’	1° reação	2° reação
SiO ₂	62,90	40,50	43,80	43,60
Al ₂ O ₃	23,60	15,40	17,00	16,90
Fe ₂ O ₃	8,79	6,87	5,78	6,06
MgO	3,34	2,15	2,44	2,55
CaO	0,40	0,27	0,26	0,30
TiO ₂	0,38	0,27	0,26	0,27
K ₂ O	0,14	23,50	17,40	17,30
Cr ₂ O ₃	0,13	0,11	0,09	0,10
NiO	0,10	0,08	0,06	0,07
F	0,00	10,60	12,60	12,30
Total	99,78	99,75	99,69	99,45
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,7	2,6	2,6	2,6

Espera-se que o potássio e o fluoreto, solubilizados no ambiente reacional, tenham pequena influência na eficiência do catalisador, conforme relatado em estudos anteriores, onde foi demonstrado que o fluoreto de potássio solubilizado em metanol e em etanol não proporcionou conversão apreciável de triglicerídeos a seus ésteres (ALVES *et al.*, 2014; RANUCCI *et al.*, 2015; SANTOS, K. *et al.*, 2015).

A Figura 4.20 exibe a difração de raios-X do catalisador 'AR+KF_1.0 a 120°C' antes e após o segundo ciclo da reação de transesterificação. Não é percebido mudanças no padrão de difração de raios-X após os ciclos reacionais a 120°C e 140°C, o que sugere alguma estabilidade na cristalinidade do catalisador após dois ciclos de reação.

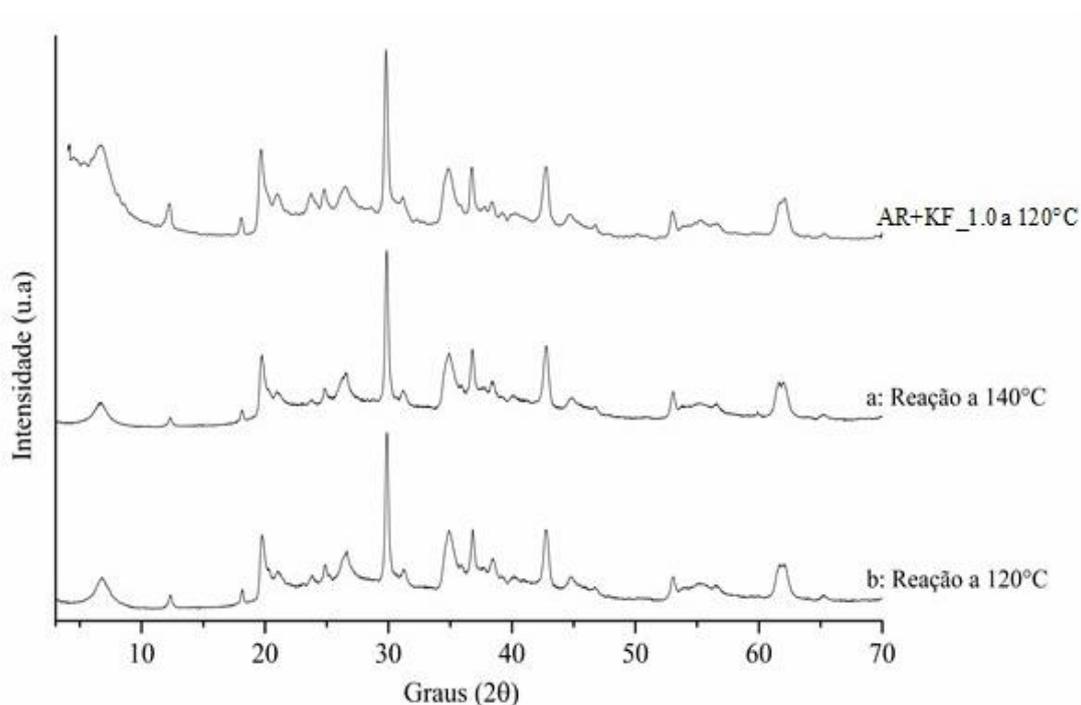


Figura 4.20 – Difratograma do catalisador após o 2º ciclos de reação. a: Reação a 140°C, 3 h e 10% de catalisador. b: Reação a 120°C, 3 h e 6% de catalisador.

A mudança de tonalidade das cores dos indicadores de Hammett foi usada para determinar a faixa de resistência básica (H_0) da montmorillonita e dos catalisadores. A Tabela 4.15 compara os dados experimentais com os indicadores de Hammett para alguns ensaios.

Tabela 4.15 - Mudanças na alcalinidade do catalisador com o tempo de reação e temperatura.

Ensaio #	1	2	8-11	3	14
Temperatura (°C)	100	120	120	140	140*
Tempo de reação (h)					
0	15,0 <H ₀ < 11,0	15,0 <H ₀ < 1,0	15,0 <H ₀ < 11,0	15,0 <H ₀ < 11,0	9,2 <H ₀ < 7,2
0,5	n.d	11,0 <H ₀ < 9,8	9,2 <H ₀ < 7,2	11,0 <H ₀ < 9,8	n.d
1,0	n.d	11,0 <H ₀ < 9,8	9,2 <H ₀ < 7,2	11,0 <H ₀ < 9,8	n.d
2,0	n.d	11,0 <H ₀ < 9,8	9,2 <H ₀ < 7,2	9,2 <H ₀ < 7,2	n.d
3,0	9,2 <H ₀ < 7,2	9,2 <H ₀ < 7,2	n.d	9,2 <H ₀ < 7,2	9,2 <H ₀ < 7,2
4,0	n.d	n.d	9,2 <H ₀ < 7,2	n.d	n.d
5,0	n.d	9,2 <H ₀ < 7,2	n.d	n.d	n.d
6,0	9,2 <H ₀ < 7,2	9,2 <H ₀ < 7,2	n.d	9,2 <H ₀ < 7,2	9,2 <H ₀ < 7,2

* Segundo ciclo catalítico usando o catalisador restante da reação em 6 h a 140°C com 10% de catalisador. n.d: Não determinado.

A Montmorillonita exibe característica ácida ($6,8 < H_0 < 3,3$) e, após funcionalização com fluoreto de potássio, adquire característica alcalina ($15,0 < H_0 < 11,0$). Tal modificação pode estar associada à interação do potássio com a superfície da Montmorillonita e a formação de novas fases cristalinas.

A alcalinidade dos catalisadores é sensível as condições da reação, perdendo sua intensidade com o tempo e a temperatura da reação. A perda de força básica é identificada após 30 min, atingindo intervalos entre $11,0 < H_0 < 9,8$ a 120°C e 140°C. Na temperatura de reação de 120°C a força básica permanece estável por 2 h, com aumento da temperatura em 140°C e redução do tempo de estabilidade em uma hora. Em todas as reações a alcalinidade do catalisador estava na faixa de $9,8 < H_0 < 7,2$.

A redução da alcalinidade por este catalisador pode está associada a redução do teor de potássio no catalisador (de 23,5% para 17,4% após o primeiro ciclo de reação e sem alterações após o segundo ciclo de reação). No entanto, houve um aumento na concentração relativa de

flúor após a reação do primeiro ciclo, sugerindo que a redução da alcalinidade não está relacionada a este elemento. Vale destacar que o aumento relativo na concentração de fluor pode estar relacionada a estabilidade de alguma fase cristalina formada na argila com o elemento fluor.

O catalisador 'AR+KF_0.25 a 120°C' tem a força básica na faixa de $9,8 < H_0 < 7,2$. Após a transesterificação, a alcalinidade foi mantida, sugerindo que as fases cristalinas podem não ter sido alteradas durante a reação a 140°C. Esses resultados sugerem que a atividade catalítica está relacionada à força básica do catalisador e que a redução na qualidade dos sítios alcalinos depende do tempo de reação.

O aumento da temperatura ajuda a maximizar as perdas na resistência básica devido ao aumento da solubilidade dos íons com a temperatura, conforme observado nos estudos de Celante, *et al* (2018)

O catalisador 'AR+KF_LIX a 120°C' apresenta características ácidas, com força básica entre $6,8 < H_0 < 3,3$, a qual é mantida após a reação de transesterificação. Este resultado sugere que a transesterificação etílica do óleo de algodão também pode ocorrer quando catalisada por uma bentonita ácida funcionalizada por fluoreto de potássio a 140°C de temperatura reacional. Alguns estudos também relatam a possibilidade de transesterificação direta usando catalisadores ácidos heterogêneos nesta faixa de temperatura (KONWAR *et al.*, 2016; MARDHIAH *et al.*, 2017; SANI; DAUD; ABDUL, 2014).

4.5 CARACTERIZAÇÃO DE FASES OLEOSAS USANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho do óleo de algodão e do biodiesel padrão são apresentados na Figura 4.21. Na região entre $3051-2780 \text{ cm}^{-1}$ é característica do estiramento do hidrogênio ligado ao carbono. Entre $1743-1656 \text{ cm}^{-1}$ dois picos de absorção caracterizam uma

região de estiramento de duplas ligações (C=C). Na região de 1800-1600 cm^{-1} podem ser observados picos que podem ser atribuídos ao alongamento de C=O, típico dos ésteres. Tal fato é comum tanto no espectro óleo de algodão quanto no biodiesel. As regiões próximas a 3000 e 1654 cm^{-1} podem ser relacionadas ao número de insaturação.

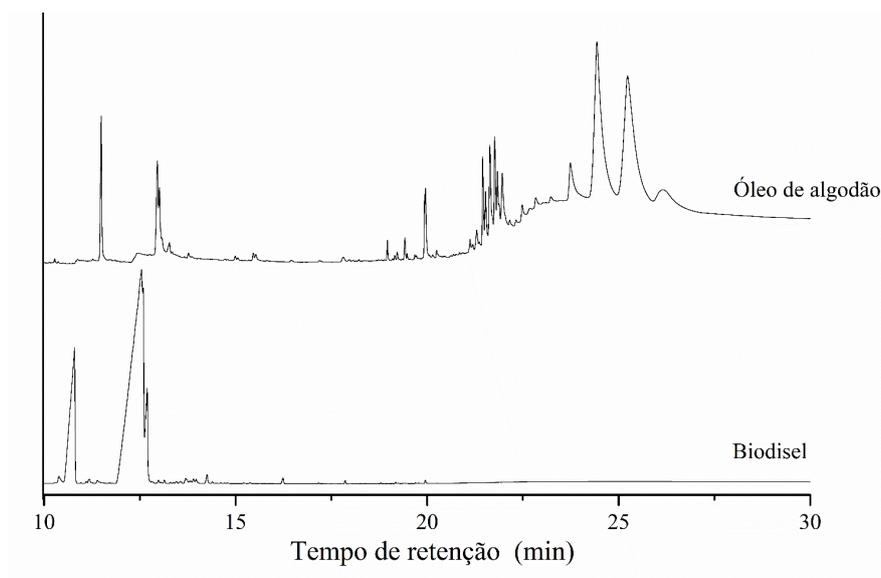


Figura 4.21 – Cromatograma do óleo de algodão e biodiesel.

A Tabela 4.16 apresenta a posição das bandas espectrais do biodiesel e óleo de algodão comercial. A principal região do espectro permite a diferenciação química entre o óleo de algodão e o biodiesel na faixa de 1500-900 cm^{-1} , conhecida como região de “impressão digital”. O pico em 1377 cm^{-1} pode ser atribuído ao grupo glicerol (mono, di e triglicerídeos) que está presente no espectro do óleo e ausente no biodiesel. A banda de absorvância em 1446 cm^{-1} é relacionada ao alongamento assimétrico CH_3 presente no espectro do biodiesel e ausente no espectro do óleo.

Tabela 4.16 - Frequências de absorção característica e atribuições da região espectral do óleo de algodão e do biodiesel. (MAHAMUNI; ADEWUYI, 2009; RABELO *et al.*, 2015; SHAH *et al.*, 2017; SIATIS *et al.*, 2006).

Posição da banda (cm ⁻¹)	Atribuição	Óleo de algodão	Biodiesel
3008	=C-H	Presente	Presente
2920	-CH ₂	Presente	Presente
2852	-CH ₂	Presente	Presente
1743	-C=O (éster)	Presente	Presente
1463	-C-H (CH ₂)	Presente	Presente
1456	-C-H (CH ₃)	Presente	Presente
1435	CH ₃	Ausente	Presente
1375-1360	-C-H (CH ₃)	Presente	Presente
1270	-C-C	Presente	Ausente
1245-1236	-C-O, -CH ₂	Presente	Presente
1195	-O-CH ₃	Ausente	Presente
1170-1160	-C-O, -CH ₂	Presente	Presente
1118	-C-O, -CH ₂	Presente	Presente
1098	-C-O, -CH ₂	Presente	Ausente
1032-1017	O-CH ₂ -C	Presente	Presente
965	-HC=CH-	Presente	Ausente
912	=CH ₂	Presente	Presente
722	-(CH ₂) _n	Presente	Presente

O alongamento do O-CH₃, com absorbância em 1195 cm⁻¹ é típico do biodiesel. Outra região que permite a discriminação é a região entre 1130-1070 cm⁻¹, correspondente ao alongamento axial assimétrico -C-O e -CH₂ com respectivos picos presentes apenas no óleo (LANSER; EMKEN, 1988; RABELO *et al.*, 2015).

Algumas bandas espectrais podem ser usadas para diferenciar biodiesel padrão do óleo de algodão por sua presença em uma destas espécies químicas. Para investigação de uma reação de transesterificação pode ser útil verificar as bandas espectrais sobrepostas, pois sua intensidade e posição espectral pode ser modificada em função de subprodutos da reação.

4.5.1 Curva de calibração

A região do espectro em infravermelho de maior relevância para análise da conversão do triglicerídeo em éster metílico estão contidas entre 1700 à 800 cm^{-1} (CASTILHO-ALMEIDA *et al.*, 2012; CUNHA *et al.*, 2018; MAHAMUNI; ADEWUYI, 2009). A Figura 4.22 exibe o espectro de infravermelho da mistura de óleo de algodão e biodiesel.

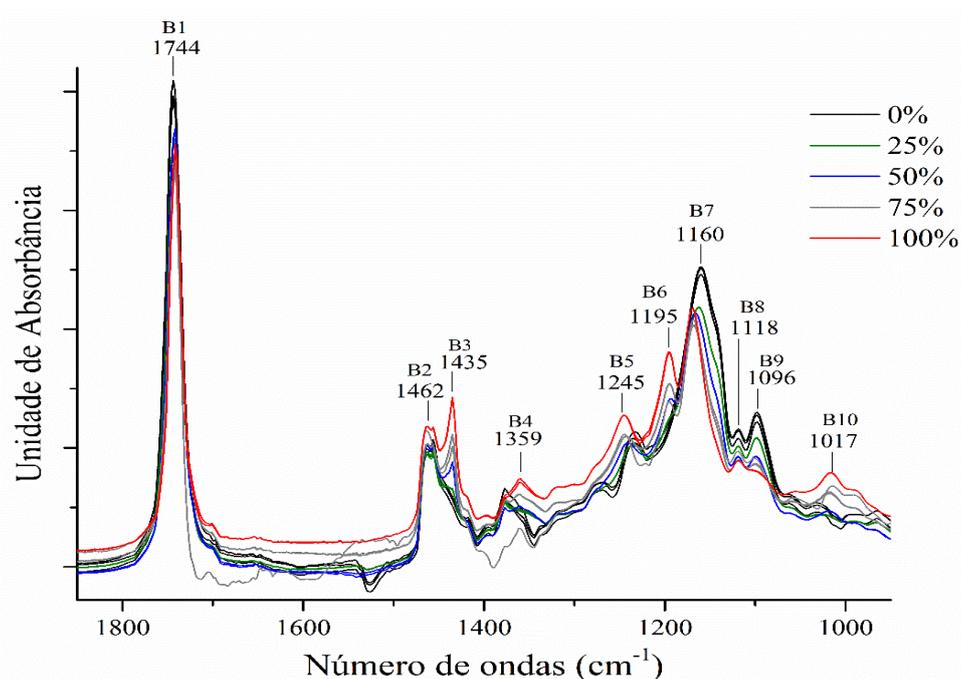


Figura 4.22 – Espectro de infravermelho da mistura de óleo de algodão e biodiesel metílico.

Particularmente as bandas $1744 \pm 0,9\text{ cm}^{-1}$ (B1), $1462 \pm 0,9\text{ cm}^{-1}$ (B2), $1435\text{ cm}^{-1} \pm 0,1\text{ cm}^{-1}$ (B3), $1359\text{ cm}^{-1} \pm 25\text{ cm}^{-1}$ (B4), $1245\text{ cm}^{-1} \pm 8\text{ cm}^{-1}$ (B5), $1195\text{ cm}^{-1} \pm 0,4\text{ cm}^{-1}$ (B6), $1160\text{ cm}^{-1} \pm 3\text{ cm}^{-1}$ (B7), $1118\text{ cm}^{-1} \pm 0,5\text{ cm}^{-1}$ (B8), $1096\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$ (B9) e $1017\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ (B10) são usadas nesta investigação para compor uma curva de calibração que será usada para obter uma equação de regressão que relacione a área numérica das bandas (obtidas por integração) e a concentração de biodiesel solubilizado em óleo de algodão.

A Figura 4.23 mostra a matriz de correlação linear entre as áreas das bandas e a concentração de biodiesel em óleo de algodão. Pode ser sugerido que alguma banda de absorção não obedece a uma correlação linear com a concentração de biodiesel, especialmente as bandas

em 1359 cm^{-1} (B4), 1195 cm^{-1} (B6) e 1160 cm^{-1} (B7) possuem muito baixa correlação entre a concentração de biodiesel.

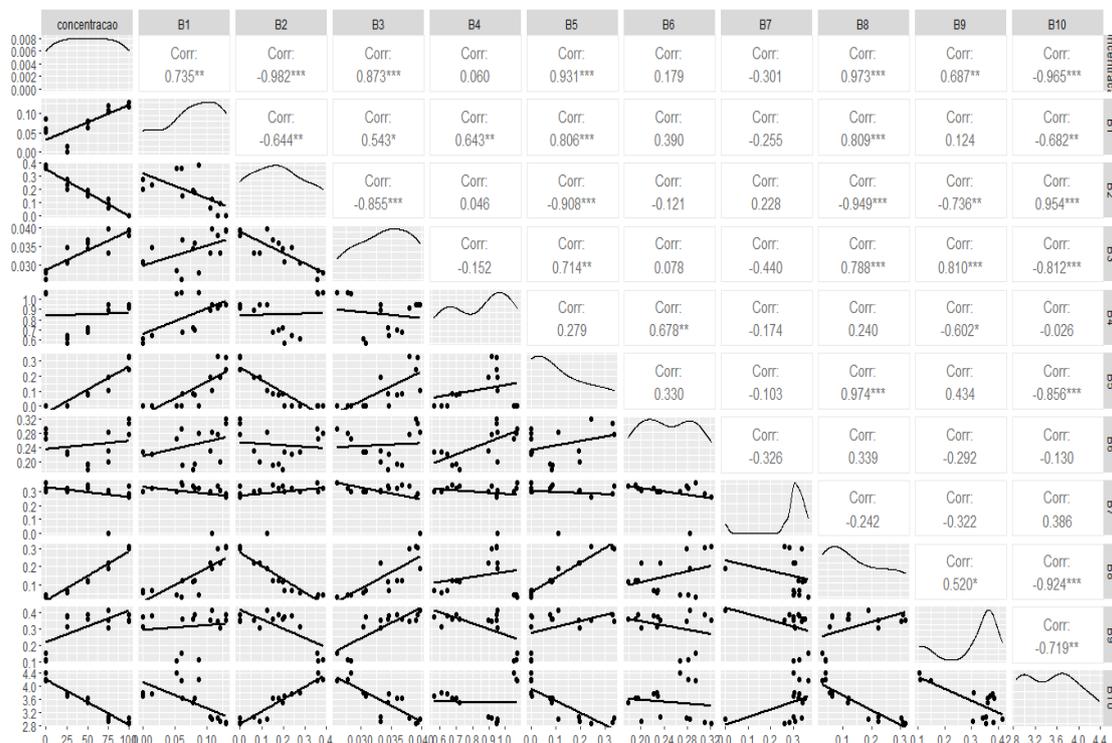


Figura 4.23 - Matriz de correlação.

A Figura 4.24 mostra a relação entre as áreas das bandas de absorvância que apresentaram alguma correlação com a concentração de biodiesel na amostra.

Os resultados mostram que as bandas de absorvância exibem um comportamento não linear e modelo de regressão de segunda ordem. O gráfico com as demais áreas das bandas de absorvância em função da concentração de biodiesel e a as áreas correspondentes, são encontradas no Apêndice A.

Para estimar a conversão da reação de transesterificação foi usada a equação de regressão obtida com a área das bandas de absorção em 1435 cm^{-1} , apresentada na Equação 4.

$$Y = 3,4716 \cdot 10^{-2} + 7,4134 \cdot 10^{-4} \cdot X + 2,0200 \cdot 10^{-5} X^2 \quad (4.1)$$

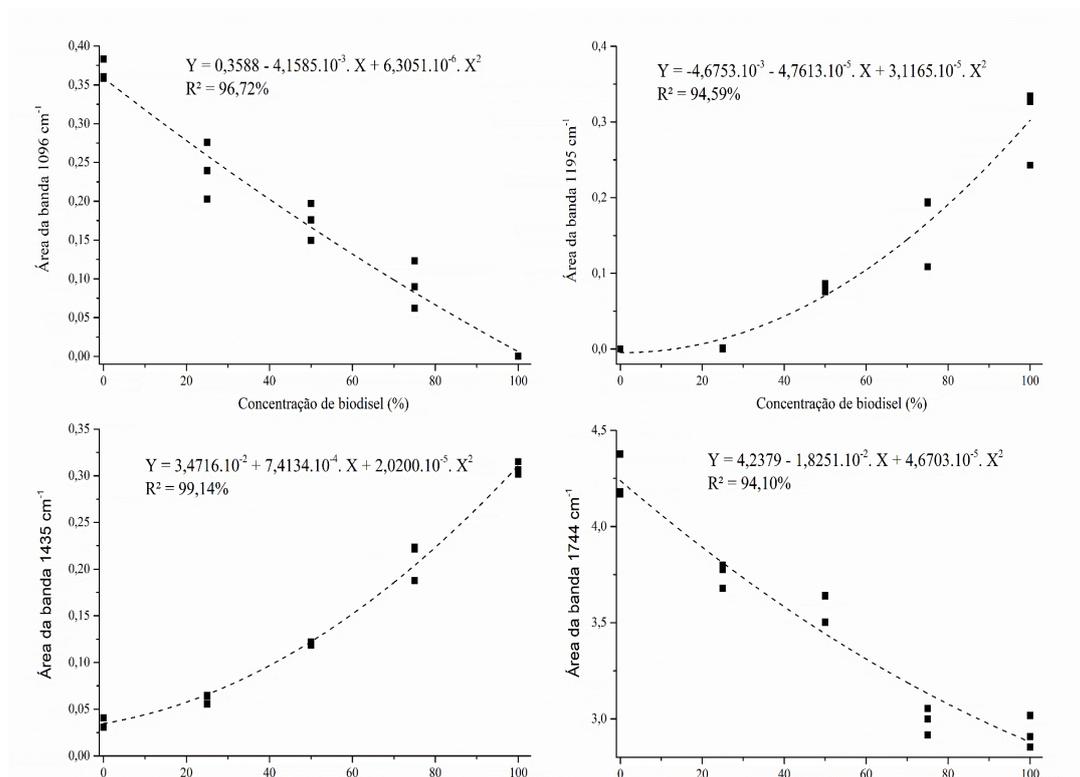


Figura 4.24 - Curvas de regressão com as principais bandas de absorvância.

4.5.2 Reação de transesterificação

Os espectros de infravermelho do produto da reação de transesterificação metílica do óleo de algodão são apresentados na Figura 4.25.

As bandas vibracionais presentes apenas no biodiesel em 1435 e 1195 cm^{-1} são percebidas nos ensaios 4 (catalisado por ‘AR+KF a 400°C’) a 8 (catalisado por ‘AR+KOH a 400°C’). A banda vibracional em 1096 cm^{-1} é perceptível no Ensaio 1# (catalisado por Argila natural), Ensaio 2# (catalisado por Argila a 700°C), Ensaio 3# (catalisado por Argila a 400°C), Ensaio 4# (catalisado por ‘AR+KF a 400°C’), Ensaio 7# (catalisado por ‘AR+K₂CO₃ a 400°C’) e Ensaio 10# (catalisado por ‘AR+K₂SO₄ a 400°C’). As bandas em 1032-1017, 1270 e 912 cm^{-1} são identificadas no óleo de algodão, mas não são diferenciadas no produto das reações.

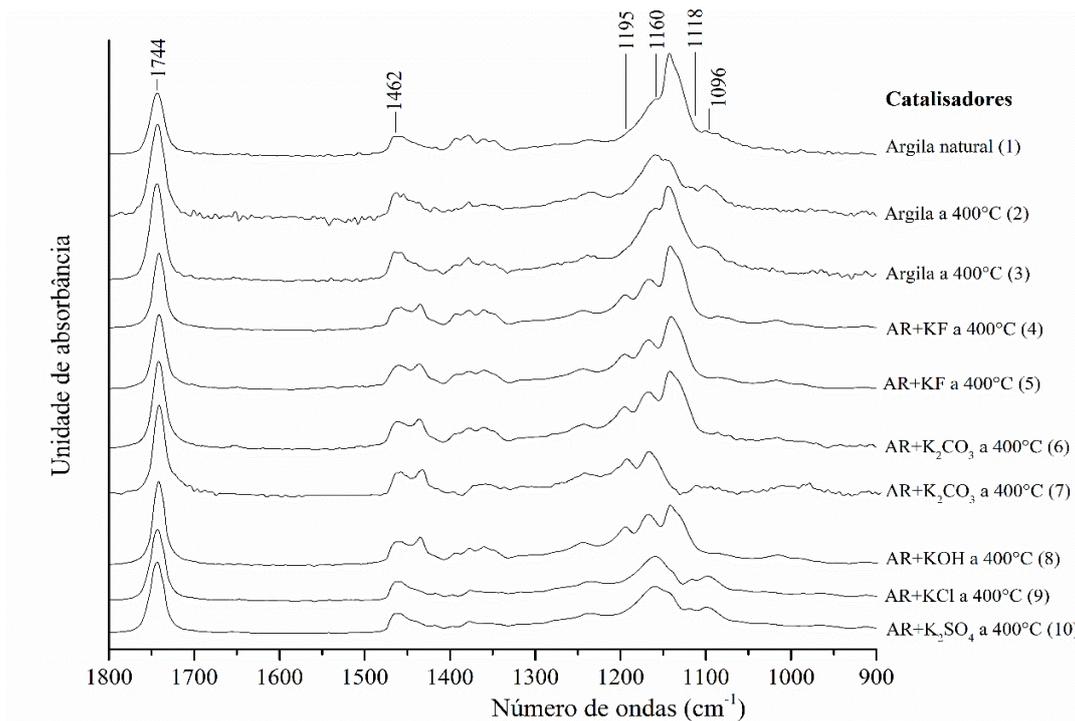


Figura 4.25 – Espectro de infravermelho do produto da transesterificação metílica do óleo de algodão.

A reação que usou a argila natural (Ensaio 1#), a argila aquecida a 700°C (Ensaio 2#) e argila aquecida a 400°C (Ensaio 3#) como catalisador, exibe espectros que muito se assemelham ao próprio óleo de algodão; o que sugere pouca reatividade destes sólidos, não sendo possível obter uma área da curva correspondente ao espectro em 1435 cm^{-1} . A baixa atividade catalítica da montmorillonita não funcionalizada também é observada em outros estudos (ALVES *et al.*, 2014; FARIAS *et al.*, 2015).

As reações usando os catalisadores ‘AR+KCl a 400°C’ (Ensaio 9#) e ‘AR+K₂SO₄ a 400°C’ (Ensaio 10#), que são de sólidos ácidos, também não exibem a banda de absorvância 1435 cm^{-1} . O uso de catalisadores de elevada acidez em reação de transesterificação metílica necessita de temperatura reacional superior a 100°C para obter alguma conversão (JOTHIRAMALINGAM; WANG, 2009; LOTERO *et al.*, 2005).

A Tabela 4.17 exibe a conversão da reação de transesterificação metílica obtida com o auxílio dos espectros de infravermelho. A argila natural ou aquecida não exibe capacidade

catalítica, como também observado em outros estudos (ALVES *et al.*, 2014; FARIAS *et al.*, 2015). As reações que usaram os catalisadores com elevada acidez apresentaram uma baixa conversão. Alguns estudos também relatam que a transesterificação metílica catalisada por sólidos com caráter ácido necessita de temperatura superior a 100°C para obter alguma conversão (JOTHIRAMALINGAM; WANG, 2009; LOTERO *et al.*, 2005).

Tabela 4.17 – Conversão da reação de transesterificação e condições reacionais da transesterificação metílica.

Ensaio#	Catalisador	Concentração de catalisador (%)	Razão molar óleo/álcool	Concentração de biodiesel (%)
1	Argila natural	15	10	0,0
3	‘Argila a 400°C’	20	20	0,0
2	‘Argila a 700°C’	20	20	0,0
4	‘AR+KF a 400°C’	20	20	98,5
5	‘AR+KF a 400°C’	10	5	100
6	‘AR+K ₂ CO ₃ a 400°C’	10	10	99,5
7	‘AR+K ₂ CO ₃ a 700°C’	10	10	99,7
8	‘AR+KOH a 400°C’	10	10	94,3
9	‘AR+KCl a 400°C’	10	10	0,0
10	‘AR+K ₂ SO ₄ a 400°C’	10	10	0,0

A transesterificação metílica catalisada por sólidos alcalinos requer temperatura reacional mais branda que a catálise com sólidos ácidos. Resultado similar também foi observado com este ensaio. Os catalisadores com KF (Ensaio 4# e 5#), K₂CO₃ (Ensaio 6# e 7#) e KOH (Ensaio 8#) apresentaram conversão muito superior aos catalisadores de sólido ácido. O uso de 20% do catalisador KF reduziu a conversão se comparada com a aplicação de 10% do mesmo catalisador, em condições reacionais análoga. Este resultado reforça a suposição que o excesso de catalisadores modifica a viscosidade do meio reacional, dificultando a ação dos sítios ativos do catalisador.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES

Este trabalho teve por objetivo avaliar a produção de biodiesel etílico e metílico a partir da transesterificação direta do óleo de algodão catalisada por argila bentonita funcionalizada.

Foi demonstrado a viabilidade de produzir um combustível com característica de biodiesel a partir da transesterificação etílica do óleo de algodão catalisada por bentonita funcionalizada. As conversões superiores a 90%, foram obtidas em condições reacionais mais brandas do que as observadas em estudos anteriores. Para obter elevada conversão, foi usado 6% em massa de catalisador de bentonita funcionalido por solução de KF a $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e ativação térmica a 120°C por 5 h, com tempo de reação de 6 h e temperatura reacional de 120°C .

A fase oleosa apresentou especificações que se assemelham ao biodiesel, como a viscosidade cinemática de $4,6 \text{ mm}^2/\text{sec}$, densidade de $876,6 \text{ kg/m}^3$ e poder calorífero superior de 40 MJ/kg . A atividade catalítica foi de $0,97 \text{ g/g.h}$ e TOF de $4,0 \text{ h}^{-1}$. Este catalisador apresentou atividade catalítica por três ciclos reacionais.

A bentonita estudada é composta de Montmorillonita magnésiana e Caulinita. Esta, quando aquecida experimenta mudanças graduais no padrão de difração de raios-X, sugerindo deformação do cristal. Tais alterações promovem a formação de uma nova fase cristalina, denominada de “*metamontmorillonita*”, com pico de reflexão característico em 2θ igual 28° .

Foi possível demonstra que a bentonita funcionalizada por soluções de KF, K_2CO_3 , KOH e ativação térmica a 120, 400 ou 700°C exibe alguma atividade catalítica para a reação de transesterificação metílica a temperatura reacional de 70°C .

A bentonita funcionalizada por soluções de Na_2SiF_6 , NaF , K_2SO_4 , KHSO_4 e KCl e ativação térmica a 400 ou 700°C exibem baixa alcalinidade e baixa atividade catalítica para a reação de transesterificação etílica ou metílica.

Os resultados indicam que o potássio e o flúor atuam de modo combinado para promover atividade catalítica à bentonita. Pode ser sugerido que outros compostos contendo flúor sem potássio (Na_2SiF_6 e NaF) não exibem atividade catalítica na transesterificação etílica ou metílica. O papel do potássio também depende dos ânions que o acompanham, visto que compostos contendo sulfato (K_2SO_4 , KHSO_4) e cloro (KCl) também não exibem atividade catalítica. Por outro lado, catalisadores produzidos com K_2CO_3 e KOH exibem boa atividade catalítica.

Os resultados sugerem ser possível usar a espectroscopia de infravermelho para obter informações qualitativas e quantitativas da transesterificação. Com equações de regressão é possível correlacionar a concentração de biodiesel em uma amostra com as áreas das bandas espectrais, especificamente as bandas de absorção em 1096, 1195, 1435 e 1744 cm^{-1} oferecem melhor coeficiente de determinação, sendo possível estimar a conversão de uma reação de transesterificação metílica. A avaliação qualitativa da transesterificação etílica por espectroscopia de infravermelho usou o deslocamento da banda de absorção em 1743 cm^{-1} , indicando que pequeno deslocamento em direção a posição 1735 indica alguma conversão do triglicerídeo a ésteres.

É possível obter elevada conversão da reação de transesterificação com etanol aplicando bentonita funcionalizada como catalisador em temperatura moderada e com potencial uso industrial.

5.1 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo conseguiu elucidar algumas questões sobre a aplicação de catalisadores heterogêneos produzidos com argila bentonita funcionalizada para a transesterificação etílica do óleo de algodão. Entretanto, alguns aspectos deste estudo ainda necessitam de maiores investigações e devem ser abordados em trabalhos futuros. Entre as diversas possibilidades de futuras investigações podem ser evidenciadas as seguintes questões:

1. Identificar precisamente as fases cristalinas formada pela ativação da bentonita com solução de KF, Na₂SiF₆, NaF, K₂SO₄, KHSO₄, KCl, KOH e K₂CO₃, bem como elucidar o papel de cada elemento na formação de sítios ativos do catalisador;
2. Avaliar a aplicação de outros argilominerais, funcionalizados por F⁻ e/ou K⁺ como catalisador da transesterificação;
3. Avaliar a estabilidade química e térmica dos catalisadores de bentonita funcionalizadas;
4. Verificar se elementos solubilizados do catalisador também podem ter função catalítica;
5. Aplicar outras espécies de argila Montmorillonita como catalisador e verificar a influência das variáveis mineralógicas na produção destes catalisadores;
6. Estudar a cinética da transesterificação etílica catalisada por argilas funcionalizadas;
7. Desenvolver e estudar os parâmetros reacionais de um reator contínuo para a transesterificação etílica catalisada por argilas funcionalizadas;
8. Especificar o biodiesel etílico e realizar ensaios deste em motores de combustão;
9. Realizar uma análise de viabilidade econômica sobre a aplicação de argilas funcionalizadas na transesterificação etílica e metílica;
10. Avaliar o ciclo de vida do biodiesel, considerando o uso de catalisadores heterogêneos;
11. Avaliar o fluxo energético da produção de biodiesel por transesterificação etílica catalisada por argilas funcionalizadas.

REFERÊNCIAS

- AGHEL, B.; MOHADESI, M.; SAHRAEI, S.; SHARIATIFAR, M. New heterogeneous process for continuous biodiesel production in microreactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 9999, p. 1–8, 2017.
- AHMADPOUR, A.; MAHBOUB, M. J. D.; FARMAD, M. R. Comparing the performance of KOH with NaOH-activated anthracites in terms of methane storage. *Adsorption Science and Technology*, v. 31, n. 8, p. 729–745, 2013.
- AL-ZAINI, E. O.; OLSEN, J.; NGUYEN, T. H.; ADESINA, A. Transesterification of waste cooking oil in presence of crushed seashell as a support for solid heterogeneous catalyst. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, v. 4, n. 2, p. 139–157, 2011.
- ALGOUFI, Y. T.; AKPAN, U. G.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over KF/sepiolite catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 487, p. 181–188, 2014.
- ALISKE, M. A.; ZAGONEL, G. F.; COSTA, B. J.; VEIGA, W.; SAUL, C. K. Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. *Fuel*, v. 86, n. 10–11, p. 1461–1464, 2007.
- ALVES, H. J.; DA ROCHA, A. M.; MONTEIRO, M. R.; MORETTI, C.; CABRELON, M. D.; SCHWENGBER, C. A.; MILINSK, M. C. Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production. *Applied Clay Science*, v. 91–92, p. 98–104, 2014.
- ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2021, Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2021.
- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, v. 61, p. 276–297, 2014.
- ARAÚJO, J. C. De; ASSIS, J. T. De; MONINE, V. I.; BERTOLINO, L. C. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios-X. *Matéria*, v. 11, n. 3, p. 361–371, 2006.
- ARO, E.-M. From first generation biofuels to advanced solar biofuels. *Ambio*, v. 45, n. 1, p. 24–31, 2016.

ASTM 4052. Standard Test Method for density and relative density of liquids by digital density meter, ASTM International, 2018.

ASTM D240. Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter, ASTM International, 2019.

ASTM D445. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, 2019.

ASTM D6584. Test Method for Determination of Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters By Gas Chromatography, 2019.

ATABANI, A. E.; SILITONGA, A. S.; BADRUDDIN, I. A.; MAHLIA, T. M. I.; MASJUKI, H. H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 4, p. 2070–2093, 2012.

ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZ, A. R.; SULAIMAN, N. M. N.; AZIZ, A. R. A.; SULAIMAN, N. M. N. The effects of catalysts in biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 19, n. 1, p. 14–26, 2013.

AYOUB, M.; BHAT, H. A.; ULLAH, S.; AHMAD, M.; UEMURA, Y. Optimization of biodiesel production over alkaline modified clay catalyst. *Journal of the Japan Institute of Energy*, v. 96, n. 10, p. 456–462, 2017.

AYOUB, M.; ULLAH, S.; INAYAT, A.; HUSSAIN, A.; BHAT, A. H.; HAILEGIORGIS, S. M. Process optimization for biodiesel production from waste frying oil over montmorillonite clay K-30. *Procedia Engineering*, v. 148, n. 10, p. 742–749, 2016.

AZCAN, N.; DANISMAN, A. Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, v. 86, n. 17–18, p. 2639–2644, 2007.

BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z. Biodiesel classification by base stock type (vegetable oil) using near infrared spectroscopy data. *Analytica Chimica Acta*, v. 689, n. 2, p. 190–197, 2011.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2001. v. 208

BAUMANN, H.; BÜHLER, M.; FOCHEM, H.; HIRSINGER, F.; ZOEBELEIN, H.; FALBE, J. Natural fats and oils - Renewable raw materials for the chemical industry. *Angewandte Chemie International*, v. 27, n. 1, p. 41–62, 1988.

BERGAYA, F.; LAGALY, G.; BENEKE, K. History of clay science: A young discipline. Em: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). *Handbook of Clay Science*. 1. ed.: Elsevier Science, 2006. v. 1p. 1163–1181.

BHATTACHARYYA, K. G. XPS study of mica surfaces. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 63, n. 3, p. 289–306, 1993.

BOGDANOVICIENĖ, I.; JANKEVICIUTĖ, A.; PINKAS, J.; BEGANSKIENĖ, A.; KAREIVA, A. Sol-gel synthesis and characterization of kalsilite-type aluminosilicates. *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*, v. 13, n. 3, p. 214–218, 2007.

BOKADE, V. V.; YADAV, G. D. Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10). *Process Safety and Environmental Protection*, v. 85, p. 372–377, 2007.

BOKADE, V. V.; YADAV, G. D. Transesterification of edible and nonedible vegetable oils with alcohols over heteropolyacids supported on acid-treated clay. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 21, p. 9408–9415, 2009.

BORDONAL, R. de O.; CARVALHO, J. L. N.; LAL, R.; DE FIGUEIREDO, E. B.; DE OLIVEIRA, B. G.; SCALA, N. La. Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, v. 38, n. 2, p. 13, 2018.

BOURNAY, L.; CASANAVE, D.; DELFORT, B.; HILLION, G.; CHODORGE, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. *Catalysis Today*, v. 106, n. 1–4, p. 190–192, 2005.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ - Al_2O_3 as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, n. 3–4, p. 590–596, 2009.

BOZ, N.; DEGIRMENBASI, N.; KALYON, D. M. Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 138–139, p. 236–242, 2013.

BOZ, N.; KARA, M. Solid base catalyzed transesterification of canola oil. *Chemical Engineering Communications*, v. 196, n. 1–2, p. 80–92, 2009.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals. Em: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (Eds.). *Handbook of Clay Science*.: Elsevier, 2006. v. 1p. 19–86.

CALGAROTO, C.; CALGAROTO, S.; MAZUTTI, M. A.; OLIVEIRA, D. De; PERGHER, S.; OLIVEIRA, J. V. De; DE OLIVEIRA, D.; PERGHER, S.; DE OLIVEIRA, J. Production of biodiesel from soybean and *Jatropha Curcas* oils with KSF and amberlyst 15 catalysts in the presence of co-solvents. *Sustainable Chemical Processes*, v. 1, n. 1, p. 17, 2013.

CAMERON, D. E.; BASHOR, C. J.; COLLINS, J. J. A brief history of synthetic biology. *Nature Reviews Microbiology*, v. 12, n. 5, p. 381–390, 2014.

CASTILHO-ALMEIDA, E. W.; SANTOS, H. F. dos.; MIRANDA, A. M. de; JORIO, A.; FERREIRA, E. H. M.; ACHETE, C. A.; ARMOND, R. A. S. Z.; ANCONI, C. P. A.; ALMEIDA, W. B. de; ARMOND, R. A. S. Z.; ALMEIDA, W. B. de. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. *Quimica Nova*, v. 35, n. 9, p. 1752–1757, 2012.

CELANTE, D.; SCHENKEL, J. V. D.; DE CASTILHOS, F. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. *Fuel*, v. 212, n. September 2017, p. 101–107, 2018.

CHAVANNE, G. Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburantus, 422877, 1937.

CNPE. Resolução no16, de 29 de outubro de 2018. Conselho Nacional De Política Energética, [s. l.], p. 15–16, 2018.

COD. 2020. Disponível em: <<http://www.crystallography.net/cod/>>. Acesso em: 2 mar. 2020.

CODEX ALIMENTARIUS. Standard for named vegetable oils, 2019.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. de S. Propriedades catalíticas dos argilominerais (Parte 2): Argilominerais intercalados e pilarizados. *Boletim Técnico da Petrobrás*, v. 31, n. 2, p. 143–157, 1988.

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

CREASEY, J. J.; CHIEREGATO, A.; MANAYIL, J. C.; PARLETT, C. M. A.; WILSON, K.; LEE, A. F. Alkali- and nitrate-free synthesis of highly active Mg-Al hydrotalcite-coated alumina for FAME production. *Catalysis Science and Technology*, v. 4, n. 3, p. 861–870, 2014.

CUNHA, S.; RODRIGUES, M. C.; MATTOS, R. R.; TEIXEIRA, L. S. G.; SANTOS, A. O.; SANTOS, E. V.; SOUZA, R. S.; dos SANTOS ANDRADE, G.; de PAULA, R.; de JESUS, D. S. Experimento com abacate, borra de café, licuri e leite de coco para extração de óleo, produção de biodiesel e análise espectral. *Quimica Nova*, v. 41, n. 6, p. 691–698, 2018.

D'AGOSTO, M. de A.; SILVA; SILVA, M. A. V. da; FRANCA, L. S.; OLIVEIRA, C. M. de; ALEXANDRE, M. O. L.; MARQUES, L. G. da C.; MURTA, A. L. S.; FREITAS, M. A. V. de. Comparative study of emissions from stationary engines using biodiesel made from soybean oil, palm oil and waste frying oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 70, n. September 2014, p. 1376–1392, 2017.

da SILVA, H. R. G.; QUINTELLA, C. M.; MEIRA, M. Separation and identification of functional groups of molecules responsible for fluorescence of biodiesel using FTIR spectroscopy and principal component analysis. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 12, p. 2348–2356, 2017.

DALAI, A. K.; KULKARNI, M. G.; MEHER, L. C. Biodiesel productions from vegetable oils using heterogeneous catalysts and their applications as lubricity additives. Em: 2006 IEEE EIC CLIMATE CHANGE CONFERENCE 2006, Anais: IEEE, 2006.

ĐẶNG, T.-H.; CHEN, B.-H.; LEE, D.-J. Optimization of biodiesel production from transesterification of triolein using zeolite LTA catalysts synthesized from kaolin clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 0, p. 1–9, 2017.

de LIMA, A. L.; RONCONI, C. M.; MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, n. 9, p. 2877–2891, 2016.

DEGIRMENBASI, N.; BOZ, N.; KALYON, D. M. Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150–151, p. 147–156, 2014.

DERRICK, M.; STULIK, D.; LANDRY, J. Infrared spectroscopy in conservation science. Los Angeles: The Institute's Scientific Tools for Conservation, 1999. v. 1

DESER. A cadeia produtiva do algodão: Estudo exploratório. Curitiba: DEPARTAMENTO DE ESTUDOS SÓCIO-ECONÔMICOS RURAIS, 2007.

DU, J.; WU, D.; XIAO, H.; LI, P. Adsorption of fluoride on clay minerals and their mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, v. 5, n. 2, p. 212–226, 2011.

DUBÉ, M. A.; ZHENG, S.; MCLEAN, D. D.; KATES, M. A comparison of attenuated total reflectance-FTIR spectroscopy and GPC for monitoring biodiesel production. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 81, n. 6, p. 599–603, 2004.

EKOSSE, G.-I. E. Fourier transform infrared spectrophotometry and X-ray powder diffractometry as complementary techniques in characterizing clay size fraction of kaolin. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, v. 9, n. 2, p. 43–48, 2005.

ENDALEW, A. K.; KIROS, Y.; ZANZI, R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils. *Biomass and Bioenergy*, v. 35, n. 9, p. 3787–3809, 2011.

EPE, E. de P. E.; MME, M. de M. e E. Plano de Expansão de Energia 2029. 1. ed. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2019.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; SCHÜTH, F.; WEITKAMP, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Germany: wiley-vch, 2008. v. 1

FARIAS, A. F. F.; MOURA, K. F.; SOUZA, J. K. D.; LIMA, R. O.; NASCIMENTO, J. D. S. S.; CUTRIM, A. A.; LONGO, E.; ARAUJO, A. S.; CARVALHO-FILHO, J. R.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. *Fuel*, v. 160, p. 357–365, 2015.

FARMER, V. C. Infrared spectroscopy in clay mineral studies. *Clay Minerals*, v. 7, n. 4, p. 373–387, 1968.

FARMER, V. C.; RUSSELL, J. D. The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochimica Acta*, v. 20, n. 7, p. 1149–1173, 1964.

FATIMAH, I.; RUBIYANTO, D.; NUGRAHA, J. Preparation, characterization, and modelling activity of potassium fluoride modified hydrotalcite for microwave assisted biodiesel conversion. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 8, n. March, p. 63–70, 2018.

FATIMAH, I.; YUDHA, S. P. KF-Modified natural halloysite as green catalyst in microwave assisted biodiesel conversion. *Energy Procedia*, v. 105, p. 1796–1805, 2017.

FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B. da; CASTILHOS, Z. C. *Agrominerais para o Brasil*. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. da S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 19–23, 2005.

FONSECA, J. M.; TELEKEN, J. G.; ALMEIDA, de C. V.; da SILVA, C. Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification. *Energy Conversion and Management*, v. 184, n. December 2018, p. 205–218, 2019.

FRIPIAT, J. J.; CRUZ-CUMPLIDO, M. I. Clays as catalysts for natural processes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, v. 2, n. 1, p. 239–256, 1974.

FUKUDA, H.; KONDO, A.; NODA, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, n. 5, p. 405–416, 2001.

GAO, L.; XU, B.; XIAO, G.; LV, J. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/hydrotalcite solid catalyst. *Energy and Fuels*, v. 22, n. 5, p. 3531–3535, 2008.

GRIM, R. E. Modern concepts of clay materials. *The Journal of Geology*, v. 50, n. 3, p. 225–275, 1942.

GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; DE AGUIAR, P. F.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: Diesel utilizando espectroscopia na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 421–426, 2008.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 42, p. 712–725, 2015.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Š.; ČAPEK, L.; ČERNOCH, M.; KUTÁLEK, P. Ethanolysis of rapeseed oil by KOH as homogeneous and as heterogeneous catalyst supported on alumina and CaO. *Energy*, v. 48, n. 1, p. 392–397, 2012.

HATTORI, H. Solid base catalysts: Fundamentals and their applications in organic reactions. *Applied Catalysis A: General*, v. 504, p. 103–109, 2015.

HEARD, C. J.; ČEJKA, J.; OPANASENKO, M.; NACHTIGALL, P.; CENTI, G.; PERATHONER, S. 2D Oxide nanomaterials to address the energy transition and catalysis. *Advanced Materials*, v. 31, n. 3, p. 1–33, 2019.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; KIM, J.; FERNANDO, W. J. N. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*, v. 363, n. 1–2, p. 1–10, 2009.

HERSCHEL, F. W. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. *The Royal Society of Chemistry*, v. 90, p. 248, 1800.

IGLESIAS, J.; MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; SÁNCHEZ-VÁZQUEZ, R. Continuous production of biodiesel from low grade feedstock in presence of Zr-SBA-15: Catalyst performance and resistance against deactivation. *Catalysis Today*, v. 234, p. 174–181, 2014.

ILHARCO, L. M. Espectroscopia de infravermelho: Uma técnica antiga, sempre actual. *Química*, v. 69, p. 34–45, 1998.

ISHAK, S.; KAMARI, A. A review of optimum conditions of transesterification process for biodiesel production from various feedstocks. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 16, n. 5, p. 2481–2502, 2019.

ISLAM, A.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; CHU, C. M.; RAVINDRA, P.; CHAN, E. S. Transesterification of palm oil using KF and NaNO₃ catalysts supported on spherical millimetric γ -Al₂O₃. *Renewable Energy*, v. 59, p. 23–29, 2013.

JABER, M.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C. H. Synthesis of clay minerals. *Developments in Clay Science*, v. 5, n. 1, p. 223–241, 2013.

JIA, L.; LI, Y.; CHEN, J.; GUO, X.; LOU, S.; DUAN, H. Montmorillonite-supported KF/CaO: A new solid base catalyst for biodiesel production. *Research on Chemical Intermediates*, v. 42, n. 3, p. 1791–1807, 2015.

JIANG, G.; FU, H.; SAVINO, K.; QIAN, J.; WU, Z.; GUAN, B. Nonlattice cation-SO₄²⁻ ion pairs in calcium sulfate hemihydrate nucleation. *Crystal Growth and Design*, v. 13, n. 11, p. 5128–5134, 2013.

JOTHIRAMALINGAM, R.; WANG, M. K. Review of recent developments in solid acid, base, and enzyme catalysts (heterogeneous) for biodiesel production via transesterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 13, p. 6162–6172, 2009.

KABASHIMA, H.; TSUJI, H.; NAKATA, S.; TANAKA, Y.; HATTORI, H. Activity for base-catalyzed reactions and characterization of alumina-supported KF catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 194, p. 227–240, 2000.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of palm oil as the feedstock for biodiesel production via heterogeneous transesterification. *Chemical Engineering and Technology*, v. 31, n. 7, p. 993–999, 2008.

KANSEDO, J.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. *Biomass and Bioenergy*, v. 33, n. 2, p. 271–276, 2009.

KARMAKAR, B.; HALDER, G. Progress and future of biodiesel synthesis: Advancements in oil extraction and conversion technologies. *Energy Conversion and Management*, v. 182, p. 207–339, 2019.

KAU, P. M. H.; SMITH, D. W.; BINNING, P. Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma*, v. 84, n. 1–3, p. 89–108, 1998.

KAUR, N.; ALI, A. Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha crucas* oil. *Fuel Processing Technology*, v. 119, p. 173–184, 2014.

KAUR, N.; ALI, A. Biodiesel production via ethanolysis of *jatropha* oil using molybdenum impregnated calcium oxide as solid catalyst. *The Royal Society of Chemistry Advances*, v. 5, n. 18, p. 13285–13295, 2015.

KAWAHARA, A.; ANDOU, Y.; MARUMO, F.; OKUNO, M. The crystal structure of high temperature form of kalsilite (KAlSiO_4) at 950°C. *Mineralogical journal*, v. 13, n. 5, p. 260–270, 1987.

KIM, M.; DIMAGGIO, C.; YAN, S.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. The synergistic effect of alcohol mixtures on transesterification of soybean oil using homogeneous and heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 378, n. 2, p. 134–143, 2010.

KLOPROGGE, J. T.; CHEMISTRY, D. Synthesis of smectites and porous pillared clay catalysts: a review. *Journal of Porous Materials*, v. 5, n. 1, p. 5–41, 1998.

KNOTHE, G. Analyzing biodiesel: Standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 10, p. 823–833, 2006.

- KONWAR, L. J.; WÄRNÄ, J.; MÄKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J. P. Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. *Fuel*, v. 166, p. 1–11, 2016.
- KOZUCH, S.; MARTIN, J. M. L. “Turning Over” Definitions in catalytic cycles. *ACS Catalysis*, v. 2, n. 12, p. 2787–2794, 2012.
- KREMENOVIĆ, A.; LAZIC, B.; KRÜGER, H.; TRIBUS, M.; VULIĆ, P. Monoclinic structure and nonstoichiometry of «KAlSiO₄-O1». *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, v. 69, n. 4, p. 334–336, 2013.
- KUSUMA, R. I.; HADINOTO, J. P.; AYUCITRA, A.; SOETAREDJO, F. E.; ISMADJI, S. Natural zeolite from Pacitan Indonesia, as catalyst support for transesterification of palm oil. *Applied Clay Science*, v. 74, p. 121–126, 2013.
- LANSER, A. C.; EMKEN, E. A. Comparison of FT-IR and capillary gas chromatographic methods for quantitation of trans unsaturation in fatty acid methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, v. 65, n. 9, p. 1483–1487, 1988.
- LASZLO, P. Heterogeneous catalysis of organic reactions. *Journal of Physical Organic Chemistry*, v. 11, n. 5, p. 356–361, 1998.
- LI, E.; RUDOLPH, V. Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts. *Energy and Fuels*, v. 22, n. 1, p. 145–149, 2008.
- LI, E.; XU, Z. P.; RUDOLPH, V. MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 88, n. 1–2, p. 42–49, 2009.
- LI, Y.; JIANG, Y. Preparation of a palygorskite supported KF/CaO catalyst and its application for biodiesel production via transesterification. *The Royal Society of Chemistry Advances*, v. 8, n. 29, p. 16013–16018, 2018.
- LIMA-CORRÊA, R. A. B.; CASTRO, C. S.; ASSAF, J. M. Lithium containing MgAl mixed oxides obtained from sol-gel hydrotalcite for transesterification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 35, n. 1, p. 189–198, 2018.

LIMA-CORRÊA, R. A. B.; CASTRO, C. S.; DAMASCENO, A. S.; ASSAF, J. M. The enhanced activity of base metal modified MgAl mixed oxides from sol-gel hydrotalcite for ethylic transesterification. *Renewable Energy*, v. 146, p. 1984–1990, 2020.

LIMA, Ângela M. F.; TORRES, E. A.; KIPERSTOK, A.; SILVA, M. S. Technology mapping and characterization of biodiesel using cottonseed and palm oil in the state of Bahia, Brazil. *Revista em Agronegocio e Meio Ambiente*, v. 12, n. 3, p. 1143–1165, 2019.

LIU, H.; SU, L.; LIU, F.; LI, C.; SOLOMON, U. U. Cinder supported K_2CO_3 as catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 106, n. 3–4, p. 550–558, 2011.

LIU, Q.; WANG, C.; QU, W.; WANG, B.; TIAN, Z.; MA, H.; XU, R. The application of Zr incorporated Zn-Al dehydrated hydrotalcites as solid base in transesterification. *Catalysis Today*, v. 234, p. 161–166, 2014.

LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G.; MO, X. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 331, n. 1, p. 138–148, 2007.

LIU, Z.; WANG, J.; KANG, M.; YIN, N.; WANG, X.; TAN, Y.; ZHU, Y. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol and dimethyl carbonate over $KF/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 1, p. 152–160, 2013.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Da; PINHEIRO, I.; LUIS, S.; FERREIRA, C. Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quimica Nova*, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 44, n. 14, p. 5353–5363, 2005.

LOU, S.; JIA, L.; GUO, X.; WU, P.; GAO, L.; WANG, J. Preparation of diethylene glycol monomethyl ether monolaurate catalyzed by active carbon supported KF/CaO . *SpringerPlus*, v. 4, n. 1, p. 686, 2015.

LUO, J.; FANG, Z.; SMITH, R. L. Ultrasound-enhanced conversion of biomass to biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 41, n. 1, p. 56–93, 2014.

LUQUE, R.; MELERO, J. A. *Advances in biodiesel production: Processes and technologies*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012.

LUTGENS, F. K.; TARBUCK, E. J.; TASA, D. *Essentials of geology*. 11. ed. New Jersey: Pearson Education, 2012.

MA, Y.; WANG, Q.; ZHENG, L.; GAO, Z.; WANG, Q.; MA, Y. Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. *Energy*, v. 107, p. 523–531, 2016.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, v. 31, n. 1, p. 1–10, 2003.

MAHAMUNI, N. N.; ADEWUYI, Y. G. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) method to monitor soy biodiesel and soybean oil in transesterification reactions, petrodiesel-biodiesel blends, and blend adulteration with soy oil. *Energy and Fuels*, v. 23, n. 7, p. 3773–3782, 2009.

MAJID, A.; ARGUE, S.; KINGSTON, D.; LANG, S. Controlled fluorination of clays. *Journal of Fluorine Chemistry*, v. 128, n. 9, p. 1012–1018, 2007.

MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; LOKMAN, I. M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, v. 141, p. 171–182, 2017.

MAR, W. W.; SOMSOOK, E. Methanolysis of soybean oil over KCl/CaO solid base catalyst for biodiesel production. *ScienceAsia*, v. 38, n. 1, p. 90–94, 2012.

MARDHIAH, H. H.; CHYUAN, H.; MASJUKI, H. H.; LIM, S.; LEE, H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 67, p. 1225–1236, 2017.

MARWAHA, A.; DHIR, A.; MAHLA, S. K.; MOHAPATRA, S. K. An overview of solid base heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 60, n. 4, p. 594–628, 2018.

MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; IGLESIAS, J.; MORALES, G.; SÁNCHEZ-VAZQUEZ, R. Production of biodiesel from waste cooking oil in a continuous packed bed reactor with an agglomerated Zr-SBA-15/bentonite catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 145, p. 197–204, 2014.

MENEGHETTI, S. M. P. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; BRITO, Y. C. A reação de transesterificação, algumas aplicações e obtenção de biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 1, p. 63–73, 2013.

MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry*, v. 28, n. 6, p. 1253–1294, 1952.

MIRANDA, G. R. De; LISBOA, H. D. M.; VIEIRA, M. M.; HARTMANN, E. M. Avaliação das emissões de CO, NO, NO_x e SO₂ provenientes da combustão, em motor monocilíndrico, de misturas de diesel e biodiesel de óleo de fritura. *Revista de Ciências Ambientais*, v. 7, n. 2, p. 33–43, 2014.

MME/EPE. Plano Decenal de Expansão de Energia 2029. Brasília.

MME. RESOLUÇÃO ANP N° 831, Ministério de Minas e Energia, 2020.

MODIBA, E.; OSIFO, P.; RUTTO, H. The use of impregnated perlite as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from marula oil. *Chemical Papers*, v. 68, n. 10, p. 1341–1349, 2014.

MOREIRA, M. D. Bentonita de Vitória da Conquista: Da descoberta ao aproveitamento industrial. Salvador: CBPM - Companhia baiana de pesquisa mineral, 2011. v. 36

MORTLAND, M. M.; RAMAN, K. V. Surface acidity of smectites in relation to hydration, exchangeable cation, and structure. *Clays and Clay Minerals*, v. 16, n. 5, p. 393–398, 1968.

MUNIR, M.; AHMAD, M.; REHAN, M.; SAEED, M.; LAM, S. S.; NIZAMI, A. S.; WASEEM, A.; SULTANA, S.; ZAFAR, M. Production of high quality biodiesel from novel non-edible *Raphnus raphanistrum* L. seed oil using copper modified montmorillonite clay catalyst. *Environmental Research*, p. 110398, 2020.

MUNIR, M.; AHMAD, M.; REHAN, M.; SAEED, M.; LAM, S. S.; NIZAMI, A. S.; WASEEM, A.; SULTANA, S.; ZAFAR, M. Production of high quality biodiesel from novel non-edible *Raphnus raphanistrum* L. seed oil using copper modified montmorillonite clay catalyst. *Environmental Research*, v. 193, p. 110398, 2021.

MUNIR, M.; SAEED, M.; AHMAD, M.; WASEEM, A.; SULTANA, S.; ZAFAR, M.; SRINIVASAN, G. R. Optimization of novel *Lepidium perfoliatum* Linn. Biodiesel using zirconium-modified montmorillonite clay catalyst. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, v. 00, n. 00, p. 1–16, 2019.

MURRAY, H. H. Applied clay mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskitesepiolite, and common clays.: Elsevier, 2007. v. 2

NABI, M. N.; RAHMAN, M. M.; AKHTER, M. S. Biodiesel from cotton seed oil and its effect on engine performance and exhaust emissions. Applied Thermal Engineering, v. 29, n. 11–12, p. 2265–2270, 2009.

NAGENDRAPPA, G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts. Applied Clay Science, v. 53, n. 2, p. 106–138, 2011.

NAIK, B. D.; MEIVELU, U. Experimental studies on sodium methoxide supported bentonite catalyst for biodiesel preparation from waste sunflower oil. Environmental Progress & Sustainable Energy, v. 39, n. 4, 2020.

NATSIR, T. A.; HARA, T.; ICHIKUNI, N.; SHIMAZU, S. Kaolinite catalyst for the production of a biodiesel-based compound from biomass-derived furfuryl alcohol. ACS Applied Energy Materials, v. 1, n. 6, p. 2460–2463, 2018.

NBR 15-553. Biodiesel-Determination of calcium, magnesium, sodium, phosphorus and potassium content by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICPOES). Rio de Janeiro: ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2019.

NEGM, N. A.; SAYED, G. H.; YEHA, F. Z.; DIMITRY, O. I. H.; RABIE, A. M.; AZMY, E. A. M. Production of biodiesel production from castor oil using modified montmorillonite clay. Egyptian Journal of Chemistry, v. 59, n. 6, p. 1045–1060, 2016.

NEGM, N. A.; SAYED, G. H.; YEHA, F. Z.; HABIB, O. I.; MOHAMED, E. A. Biodiesel production from one-step heterogeneous catalyzed process of Castor oil and Jatropha oil using novel sulphonated phenyl silane montmorillonite catalyst. Journal of Molecular Liquids, v. 234, p. 157–163, 2017.

NESPECA, M. G.; HATANAKA, R. R.; FLUMIGNAN, D. L.; DE OLIVEIRA, J. E. Rapid and simultaneous prediction of eight diesel quality parameters through ATR-FTIR analysis. Journal of Analytical Methods in Chemistry, v. 2018, 2018.

NGAMCHARUSSRIVICHAI, C.; MEECHAN, W.; KETCONG, A.; KANGWANSAICHON, K.; BUTNARK, S. Preparation of heterogeneous catalysts from limestone for transesterification of vegetable oils - Effects of binder addition. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 17, n. 3, p. 587–595, 2011.

NIR, S.; HIRSCH, D.; NAVROT, J.; BANIN, A. Specific adsorption of lithium, sodium, potassium, and strontium to montmorillonite: Observations and predictions. *Soil Science Society of America Journal*, v. 50, n. 1, p. 40–45, 1986.

NOMANBHAY, S.; ONG, M. Y. A review of microwave-assisted reactions for biodiesel production. *Bioengineering*, v. 4, n. 2, 2017.

NOVEMBRE, D.; GIMENO, D.; D’ALESSANDRO, N.; TONUCCI, L. Hydrothermal synthesis and characterization of kalsilite by using a kaolinitic rock from Sardinia, Italy, and its application in the production of biodiesel. *Mineralogical Magazine*, v. 82, n. 4, p. 961–973, 2018.

OLUTOYE, M. a.; HAMEED, B. H. A highly active clay-based catalyst for the synthesis of fatty acid methyl ester from waste cooking palm oil. *Applied Catalysis A: General*, v. 450, p. 57–62, 2013.

OLUTOYE, M. A.; WONG, S. W.; CHIN, L. H.; AMANI, H.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Synthesis of fatty acid methyl esters via the transesterification of waste cooking oil by methanol with a barium-modified montmorillonite K10 catalyst. *Renewable Energy*, v. 86, p. 392–398, 2016.

ONU KWULI, D. O.; EMEMBOLU, L. N.; UDE, C. N.; ALIOZO, S. O.; MENKITI, M. C. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 26, n. 1, p. 103–110, 2017.

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

PANG, X.; SHI, X.; MU, Y.; HE, H.; SHUAI, S.; CHEN, H.; LI, R. Characteristics of carbonyl compounds emission from a diesel-engine using biodiesel-ethanol-diesel as fuel. *Atmospheric Environment*, v. 40, n. 36, p. 7057–7065, 2006.

PARTHASARATHY, G.; SANTOSH, M. Pressure induced polymorphic phase transition of natural metamorphic kalsilite; electrical resistivity and infrared spectroscopic investigations. *Minerals*, v. 5, n. 4, p. 647–653, 2015.

PASBAKSH, P.; CHURCHMAN, G. J. Natural mineral nanotubes: Properties and applications. Oakville: CRC Press, 2015.

PEDRO, K. C. N. R.; PARREIRA, J. M.; CORREIA, I. N.; HENRIQUES, C. A.; LANGONE, M. A. P. Enzymatic biodiesel synthesis from acid oil using a lipase mixture. *Quimica Nova*, v. 41, n. 3, p. 284–291, 2018.

PERSSON, K. Materials Project. 2020. Disponível em: <<https://materialsproject.org/>>. Acesso em: 1 fev. 2020.

PESQUERA, C.; GONZALEZ, F.; BENITO, I.; MENDIOROZ, S. Evolution of the texture and the thermic stability of a pilc-ai with varying dialysis time. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 62, p. 625–633, 1991.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRE, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. de P.; ANDRADE, J. B. De. Biodiesel: An overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 1, p. 1313–1330, 2005.

PINTO, B. P.; DE LYRA, J. T.; NASCIMENTO, J. A. C.; MOTA, C. J. A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel*, v. 168, p. 76–80, 2016.

POPP, A.; KRAUSE, M.; DIETRICH, J. P.; LOTZE-CAMPEN, H.; LEIMBACH, M.; BERINGER, T.; BAUER, N. Additional CO₂ emissions from land use change - Forest conservation as a precondition for sustainable production of second generation bioenergy. *Ecological Economics*, v. 74, p. 64–70, 2012.

POVNNENNYKH, A. S. The use of infrared spectra for the determination of minerals. *American Mineralogist*, v. 63, n. 2, p. 956–959, 1978.

PRABU, M.; MANIKANDAN, M.; KANDASAMY, P.; KALAIVANI, P. R.; RAJENDIRAN, N.; RAJA, T. Synthesis of biodiesel using the Mg/Al/Zn hydrotalcite/SBA-15 nanocomposite catalyst. *ACS Omega*, v. 4, n. 2, p. 3500–3507, 2019.

PRADANA, Y. S.; HIDAYAT, A.; PRASETYA, A.; BUDIMAN, A. Biodiesel production in a reactive distillation column catalyzed by heterogeneous potassium catalyst. *Energy Procedia*, v. 143, n. 2017, p. 742–747, 2017.

QUINTELLA, S. A.; SABOYA, R. M. A.; SALMIN, D. C.; NOVAES, D. S.; ARAÚJO, A. S.; ALBUQUERQUE, M. C. G.; CAVALCANTE, C. L. Transesterification of soybean oil using ethanol and mesoporous silica catalyst. *Renewable Energy*, v. 38, n. 1, p. 136–140, 2012.

RABELO, S. N.; FERRAZ, V. P.; OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. FTIR Analysis for quantification of fatty acid methyl esters in biodiesel produced by microwave-assisted transesterification. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 6, n. 12, p. 964–969, 2015.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R. Da; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, C. S. Biodiesel production technologies. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 385–405, 2011.

RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; ROMERO, R.; PÉREZ, Á. Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies. *Applied Catalysis A: General*, v. 346, n. 1–2, p. 79–85, 2008.

RANUCCI, C. R.; COLPINI, L. M. S.; MONTEIRO, M. R.; KOTHE, V.; GASPARRINI, L. J.; ALVES, H. J. Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 2, p. 703–707, 2015.

RAO, S. M.; SRIDHARAN, A. Mechanism of sulfate adsorption by kaolinite. *Clays & Clay Minerals*, v. 32, n. 5, p. 414–418, 1984.

RASHTIZADEH, E.; FARZANEH, F.; GHANDI, M. A comparative study of KOH loaded on double aluminosilicate layers, microporous and mesoporous materials as catalyst for biodiesel production via transesterification of soybean oil. *Fuel*, v. 89, n. 11, p. 3393–3398, 2010.

REZENDE, M. J. C. *Uso de Argila Brasileira como Catalisador na Produção de Biodiesel*. 2006. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

RIBEIRO, L. M. O.; SANTOS, B. C. da S.; ALMEIDA, R. M. R. G. Studies on reaction parameters influence on ethanolic production of coconut oil biodiesel using immobilized lipase as a catalyst. *Biomass and Bioenergy*, v. 47, p. 498–503, 2012.

RIBEIRO, M. de F. dos S.; RAIHER, A. P. Potentialities of energy generation from waste and feedstock produced by the agricultural sector in Brazil: The case of the state of Paraná. *Energy Policy*, v. 60, p. 208–216, 2013.

RICHARD, R.; DUBREUIL, B.; THIEBAUD-ROUX, S.; PRAT, L. On-line monitoring of the transesterification reaction carried out in microreactors using near infrared spectroscopy. *Fuel*, v. 104, p. 318–325, 2013.

RICHARDA, R.; LIA, Y.; DUBREUILA, B.; THIEBAUD-ROUXA, S.; PRATC, L. On-line monitoring of the transesterification reaction between triglycerides and ethanol using near infrared spectroscopy combined with gas chromatography. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 12, p. 6702–6709, 2011.

RODRIGUES, E.; BRASIL, H.; BARROS, T.; PEREIRA, C.; REIS, M. A. L. dos; ALMEIDA, O. Síntese e caracterização do material hidrotalcita-hidroxiapatita dopado com nanotubos de carbono e sua aplicação na catálise da reação de transesterificação. *Cerâmica*, v. 64, n. 370, p. 166–175, 2018.

ROSSET, M.; PEREZ-LOPEZ, O. W. FTIR spectroscopy analysis for monitoring biodiesel production by heterogeneous catalyst. *Vibrational Spectroscopy*, v. 105, n. September, p. 102990, 2019.

RSTUDIO. RStudio, 2021. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/>>

RUBIO-CABALLERO, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J.; MORENO-TOST, R.; ALONSO-CASTILLO, M. L.; VEREDA-ALONSO, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis. *Fuel*, v. 105, p. 518–522, 2013.

RUIZ-HITZKY, E.; ARANDA, P. Novel architectures in porous materials based on clays. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 70, n. 2, p. 307–316, 2013.

RUSCHE, C. F. C.; HUANG, C. Te; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. *Quimica Nova*, v. 32, n. 5, p. 1338–1341, 2014.

SADEGHALVAD, B.; KHORSHIDI, N.; AZADMEHR, A.; SILLANPÄÄ, M. Sorption, mechanism, and behavior of sulfate on various adsorbents: A critical review. *Chemosphere*, v. 263, 2021.

SAHEL, F.; SEBIH, F.; BELLAHOUEL, S.; BENGUEDDACH, A.; HAMACHA, R. Synthesis and characterization of highly ordered mesoporous nanomaterials Al-MCM-41 and Al-SBA-15 from bentonite as efficient catalysts for the production of biodiesel MELA and EELA. *Research on Chemical Intermediates*, v. 46, n. 1, p. 133–148, 2020.

SAHU, G.; GUPTA, N. K.; KOTHA, A.; SAHA, S.; DATTA, S.; CHAVAN, P.; KUMARI, N.; DUTTA, P. A review on biodiesel production through heterogeneous catalysis route. *ChemBioEng Reviews*, v. 5, n. 4, p. 1–23, 2018.

SALES, R.; da SILVA, N. C.; da SILVA, J. P.; FRANÇA, H. H.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L. Handheld near-infrared spectrometer for on-line monitoring of biodiesel production in a continuous process. *Fuel*, v. 254, n. June, p. 115680, 2019.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL, A. R. A. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. *Applied Catalysis A: General*, v. 470, p. 140–161, 2014.

SANI, Y. M.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. *Applied Catalysis A: General*, v. 470, p. 140–161, 2014.

SANTANA, H. S.; SILVA, J. L.; TARANTO, O. P. Development of microreactors applied on biodiesel synthesis: From experimental investigation to numerical approaches. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 69, p. 1–12, 2019.

SANTOS, K. G. dos; BARICCATTI, R. A.; DE ROSSI, E.; COLPINI, L. M. S.; ECKERT, C. T.; dos SANTOS, G. R.; ALVES, H. J. Activity of heterogeneous catalysts in the methyl and ethyl transesterification of soybean oil. *Journal of Food, Agriculture and Environment*, v. 13, n. 2, p. 250–255, 2015.

SANTOS, T. B.; FERREIRA, V. P.; TORRES, E. A.; da SILVA, J. A. M.; ORDONEZ, J. C. Energy analysis and exhaust emissions of a stationary engine fueled with diesel–biodiesel blends at variable loads. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 39, n. 8, p. 3237–3247, 2017.

SCROCCARO, K. I.; VALCINEIDE, V. O.; DE OLIVEIRA, A. A.; WYPYCH, F.; YAMAMOTO, C. I. Impregnação do ácido 12-tungstosfórico em sílica-parte ii: efeito de diferentes solventes na impregnação e atividade catalítica na esterificação metílica de ácido esteárico. *Química Nova*, v. 37, n. 2, p. 232–237, 2014.

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

SHAH, S. N.; MAHESAR, S. A.; ABRO, K. A.; SHERAZI, S. T. H.; NIZAMANI, S. M.; LAGHARI, Z. H.; PANHWAR, T.; SHAIKH, T. H.; MUGHERI, G. A. FTIR characterization and physicochemical evaluation of cottonseed oil. *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, v. 18, n. 1, p. 46–53, 2017.

SHAN, R.; SHI, J.; YAN, B.; CHEN, G.; YAO, J.; LIU, C. Transesterification of palm oil to fatty acids methyl ester using K_2CO_3 /palygorskite catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 116, p. 142–149, 2016.

SHEHATA, M. S. Emissions, performance and cylinder pressure of diesel engine fuelled by biodiesel fuel. *Fuel*, v. 112, n. X, p. 513–522, 2013.

SIATIS, N. G.; KIMBARIS, A. C.; PAPPAS, C. S.; TARANTILIS, P.; POLISSIOU, M. G. Improvement of biodiesel production based on the application of ultrasound: Monitoring of the procedure by FTIR spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 83, n. 1, p. 53–57, 2006.

SILVA, F. M. do N.; LIMA, E. G.; BARBOSA, T. L. de A.; RODRIGUES, M. G. F. Characterization and application of catalysts hard green clay and MoO_3 /hard green clay in transesterification reaction of soybean oil. *Materials Science Forum*, v. 958, p. 29–34, 2019.

SILVA, F. M.; PINHO, D. M. M.; HOUG, G. P.; REIS, I. B. A.; KAWAMURA, M.; QUEMEL, M. S. R.; MONTES, P. R.; SUAREZ, P. A. Z.; Continuous biodiesel production using a fixed-bed Lewis-based catalytic system. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 8, p. 1463–1469, 2014.

SILVA, L. C. A.; SILVA, E. A.; MONTEIRO, M. R.; SILVA, C.; TELEKEN, J. G.; ALVES, H. J. Effect of the chemical composition of smectites used in KF /clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. *Applied Clay Science*, v. 102, p. 121–127, 2014.

SILVEIRA, E. G. J.; PEREZ, V. H.; REYERO, I.; SERRANO-LOTINA, A.; JUSTO, O. R. Biodiesel production from heterogeneous catalysts based K_2CO_3 supported on extruded γ - Al_2O_3 . *Fuel*, v. 241, p. 311–318, 2019.

SIMONETTI, E. A. N. Óxidos mistos como catalisadores heterogêneos para reações de transesterificação do óleo de soja com etanol e metanol. 2011. Universidade de São Paulo, 2011.

SINGH, D.; SHARMA, D.; SONI, S. L.; SHARMA, S.; KUMAR SHARMA, P.; JHALANI, A. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, v. 262, n. November 2019, p. 116553, 2020.

SITEPU, E. K.; HEIMANN, K.; RASTON, C. L.; ZHANG, W. Critical evaluation of process parameters for direct biodiesel production from diverse feedstock. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 123, n. March 2019, p. 109762, 2020.

SIVARAMAKRISHNAN, K.; RAVIKUMAR, P. Optimization of operational parameters on performance and emissions of a diesel engine using biodiesel. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 11, n. 4, p. 949–958, 2014.

SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A.; ISMADJI, S.; MAUKAR, A. L. KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. *Applied Clay Science journal*, v. 53, n. 2, p. 341–346, 2011.

SONG, W. W.; HE, K. B.; WANG, J. X.; WANG, X. T.; SHI, X. Y.; YU, C.; CHEN, W. M.; ZHENG, L. Emissions of EC, OC, and PAHs from cottonseed oil biodiesel in a heavy-duty diesel engine. *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 15, p. 6683–6689, 2011.

SOUZA, T. P. C. Produção de biodiesel via rota etílica por destilação reativa, extrativa e absorviva: uma comparação experimental e computacional. 2015. Universidade Federal de Pernambuco, 2015.

SPOSITO, G.; PROST, R. Structure of water adsorbed on smectites. *Chemical Reviews*, v. 82, n. 6, p. 553–573, 1982.

SUN, C.; QIU, F.; YANG, D. Preparation, characterization of graphite oxide loaded with K_2CO_3 as heterogeneous catalyst and Its transesterification application. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 41, n. 1, p. 89–96, 2016.

SUN, C.; QIU, F.; YANG, D.; YE, B. Preparation of biodiesel from soybean oil catalyzed by Al-Ca hydrotalcite loaded with K_2CO_3 as heterogeneous solid base catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 126, p. 383–391, 2014.

SUN, J.; YANG, J.; LI, S.; XU, X. Basicity-FAME yield correlations in metal cation modified MgAl mixed oxides for biodiesel synthesis. *Catalysis Communications*, v. 52, n. 3, p. 1–4, 2014.

TALEBIAN-KIAKALAEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Energy*, v. 104, p. 683–710, 2013.

TINTI, A.; TUGNOLI, V.; BONORA, S.; FRANCIOSO, O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: A review. *Journal of Central European Agriculture*, v. 16, n. 1, p. 1–22, 2015.

TIRLA, C.; DOOLING, T.; HARRELSON, S.; SMITH, R. B.; HUNT, D.; MCKEE, C. Using ir spectroscopy to determine biodiesel conversion. *Journal of Undergraduate Chemistry Research*, v. 12, n. 4, p. 86–88, 2013.

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

VARÃO, L. H. R.; SILVA, T. A. L.; ZAMORA, H. D. Z.; PASQUINI, D. Óleo de algodão como matéria-prima para a indústria brasileira de biodiesel. *Revista Brasileira de Energia, Uberlândia*, v. 24, n. 1, p. 88–108, 2018.

VELJKOVIĆ, V. B.; AVRAMOVIĆ, J. M.; STAMENKOVIĆ, O. S. Biodiesel production by ultrasound-assisted transesterification: State of the art and the perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 2, p. 1193–1209, 2012.

VERDIER, S.; VAN DER LAAK, N.; DELALANDE, S.; METSON, J.; DALARD, F. The surface reactivity of a magnesium-aluminium alloy in acidic fluoride solutions studied by electrochemical techniques and XPS. *Applied Surface Science*, v. 235, n. 4, p. 513–524, 2004.

VIGLIZZO, E. F.; PARUELO, J. M.; LATERRA, P.; JOBBÁGY, E. G. Ecosystem service evaluation to support land-use policy. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, v. 154, p. 78–84, 2012.

WEMBABAZI, E.; MUGISHA, P. J.; RATIBU, A.; WENDIRO, D.; KYAMBADDE, J.; VUZI, P. C. Spectroscopic analysis of heterogeneous biocatalysts for biodiesel production from expired sunflower cooking oil. *Journal of Spectroscopy*, v. 2015, 2015.

WEN, G.; YAN, Z. Transesterification of soybean oil to biodiesel over kalsilite catalyst. *Frontiers of Chemical Engineering in China*, v. 5, n. 3, p. 325–329, 2011.

WEN, G.; YAN, Z.; SMITH, M.; ZHANG, P.; WEN, B. Kalsilite based heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Fuel*, v. 89, n. 8, p. 2163–2165, 2010.

WILSON, K.; CLARK, J. H. Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. Em: *PURE AND APPLIED CHEMISTRY 2000*, Anais.

WITTEBERG, T. N.; WANG, P. Sen. XPS study of the dehydration of clay and kaolin powders. *Surface and Interface Analysis*, v. 27, n. 10, p. 936–940, 1999.

XIE, W.; LI, H. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 255, n. 1–2, p. 1–9, 2006.

XU, C.; LIU, Q. Catalytic performance and mechanism of KF-loaded catalysts for biodiesel synthesis. *Catalysis Science and Technology*, v. 1, n. 6, p. 1072–1082, 2011.

YADAV, G. D.; KADAM, A. A. Selective engineering using Mg-Al calcined hydrotalcite and microwave irradiation in mono-transesterification of diethyl malonate with cyclohexanol. *Chemical Engineering Journal*, v. 230, p. 547–557, 2013.

YAN, L.; ROTH, C. B.; LOW, P. F. Changes in the Si-O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water. *Langmuir*, v. 12, n. 18, p. 4421–4429, 1996.

YAN, S.; DIMAGGIO, C.; MOHAN, S.; KIM, M.; SALLEY, S. O.; NG, K. Y. S. Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. *Topics in Catalysis*, v. 53, n. 11–12, p. 721–736, 2010.

YAZICI, D. T.; BILGIÇ, C. Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods. *Surface and Interface Analysis*, v. 42, n. 6–7, p. 959–962, 2010.

YE, B.; QIU, F.; SUN, C.; LI, Y.; YANG, D. Biodiesel production from soybean oil using heterogeneous solid base catalyst. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 89, n. 7, p. 988–997, 2014.

YU, S. Y.; HAN, X. Y.; MI, J. Biodiesel production from waste cooking oil using KCl/CaO as catalyst. *Advanced Materials Research*, v. 1044–1045, p. 259–262, 2014.

YUAN, J.; YANG, J.; MA, H.; SU, S.; CHANG, Q.; KOMARNENI, S. Hydrothermal synthesis of nano-kaolinite from K-feldspar. *Ceramics International*, v. 44, n. 13, p. 15611–15617, 2018.

YUSOFF, M. F. M.; XU, X.; GUO, Z. Comparison of fatty acid methyl and ethyl esters as biodiesel base stock: A review on processing and production requirements. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 91, n. 4, p. 525–531, 2014.

YUZBASHEVA, E. Y.; GOTOVTSEV, P. M.; MOSTOVA, E. B.; PERKOVSKAYA, N. I.; LOMONOSOVA, M. A.; BUTYLIN, V. V.; SINEOKII, S. P.; VASILOV, R. G. Biodiesel

production via enzymatic catalysis. *Applied Biochemistry and Microbiology*, v. 50, n. 8, p. 737–749, 2014.

ZAGONEL, G. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L. P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta*, v. 63, n. 4, p. 1021–1025, 2004.

ZANETTE, A. F.; BARELLA, R. A.; PERGHER, S. B. C. C.; TREICHEL, H.; OLIVEIRA, D.; MAZUTTI, M. A.; SILVA, E. A.; OLIVEIRA, J. V. Screening, optimization and kinetics of *Jatropha curcas* oil transesterification with heterogeneous catalysts. *Renewable Energy*, v. 36, n. 2, p. 726–731, 2011.

ZEMPULSKI, D. A.; TRENTINI, C. P.; MILINSKI, M. C.; ALVES, H. J.; da SILVA, C. Continuous transesterification reaction of residual frying oil with pressurized ethanol using KF/clay as catalyst. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 122, n. 5, p. 1900315, 2020.

ZHANG, W.-B. Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 8, p. 6048–6058, 2012.

ZHOU, C. H.; KEELING, J. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*, v. 74, p. 3–9, 2013.

ZHU, X.; CHEN, C.; WANG, Q.; SHI, Y.; O'HARE, D.; CAI, N. Roles for K_2CO_3 doping on elevated temperature CO_2 adsorption of potassium promoted layered double oxides. *Chemical Engineering Journal*, v. 366, n. November 2018, p. 181–191, 2019.

Apêndice A

Áreas integrais das bandas de absorvância da mistura entre um biodiesel padrão e o óleo de algodão.

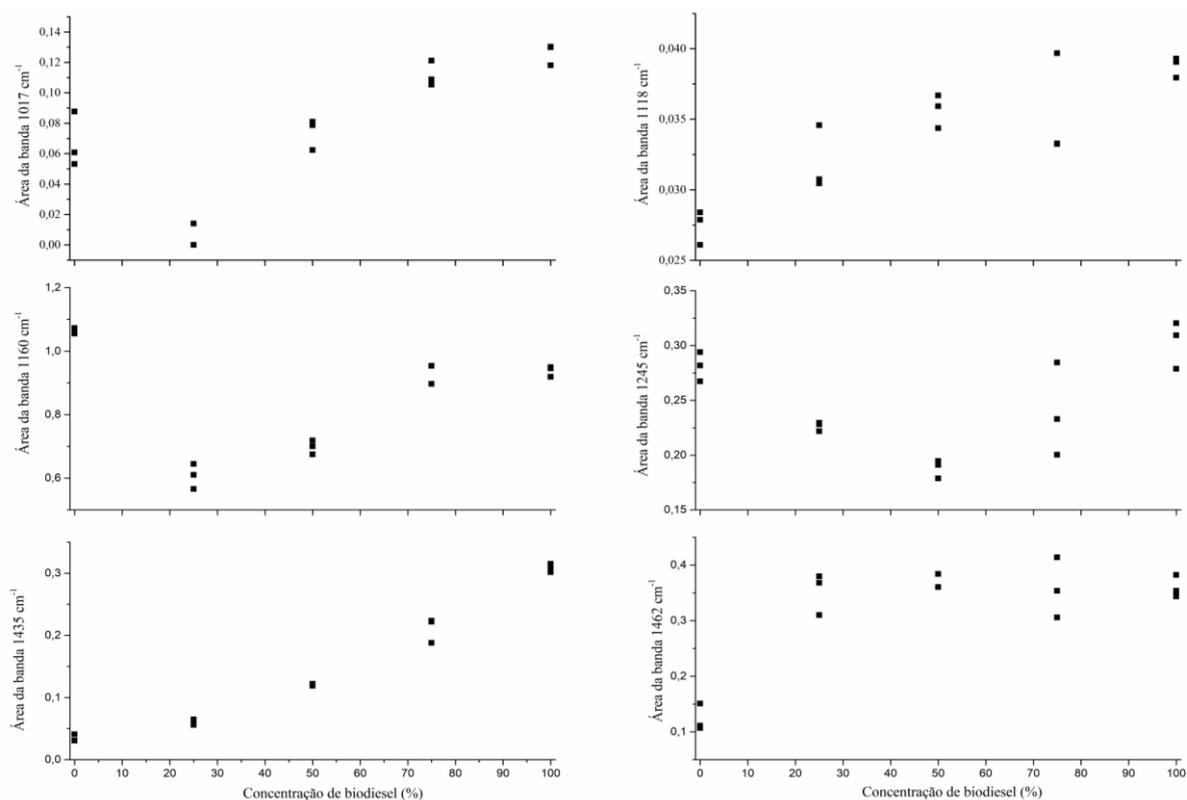


Figura A.1 - Relação entre as áreas de absorvância e a concentração de biodiesel em óleo de algodão.

Tabela A.1 - Áreas das bandas de absorbância

Concentração de biodiesel (%)	Ponto médio das bandas de absorbância (cm ⁻¹)									
	1017	1096	1118	1160	1195	1245	1359	1435	1462	1744
0	0,061	0,358	0,026	1,072	0,000	0,294	0,364	0,031	0,151	4,170
0	0,053	0,360	0,028	1,055	0,000	0,267	0,300	0,041	0,107	4,377
0	0,088	0,383	0,028	1,070	0,000	0,282	0,324	0,041	0,111	4,181
25	0,000	0,203	0,031	0,566	0,002	0,230	0,300	0,064	0,368	3,678
25	0,014	0,239	0,035	0,644	0,000	0,222	0,326	0,065	0,380	3,775
25	0,000	0,276	0,030	0,610	0,000	0,228	0,302	0,056	0,310	3,799
50	0,079	0,197	0,034	0,719	0,084	0,179	0,340	0,119	0,360	3,502
50	0,062	0,149	0,037	0,675	0,086	0,191	0,351	0,122	0,360	3,639
50	0,081	0,176	0,036	0,700	0,076	0,195	0,322	0,121	0,384	3,641
75	0,109	0,123	0,040	0,954	0,109	0,285	*	0,188	0,414	2,999
75	0,121	0,090	0,033	0,954	0,194	0,200	0,309	0,223	0,306	2,915
75	0,105	0,062	0,033	0,897	0,193	0,233	0,302	0,222	0,353	3,054
100	0,118	0,000	0,038	0,919	0,334	0,279	0,338	0,302	0,343	3,018
100	0,130	0,000	0,039	0,949	0,327	0,309	0,283	0,306	0,382	2,907
100	0,130	0,000	0,039	0,945	0,243	0,320	0,261	0,315	0,354	2,852

Apêndice B

Ordem cronológica dos principais trabalhos sobre a aplicação de argilominerais como catalisador da transesterificação.

Tabela B.1 - Resumo cronológico dos principais trabalhos sobre transesterificação catalisada por sólidos funcionalizados.

Sólidos base	T.A.	Reagentes	T.S	Óleo	Álcool	Te.R	R.M	%C	Conversão	Referencias
Montmorillonita	110	KF	LM	Vegetal	M	80	9/1	20	97	(REZENDE, 2006)
Montmorillonita_K10	100	Heteropoliácido	PE	Girassol	E	170	15/1	5	90	(BOKADE; YADAV, 2007)
Montmorillonita KSF	?	?	S.M	Palma	M	155	10/1	4	79	(KANSEDO; LEE; BHATIA, 2009)
Montmorillonita K10	100	Heteropoliácido	P.E	Girassol	M	170	15/1	5	92	(BOKADE; YADAV, 2009)
				Soja					95	
				Palma					94	
				Karanja					93	
				Pinhão-manso					93	
Bentonita								98		
Caulinita	120	KOH	LM	Soja	M	?	70/1	6,5	96	(RASHTIZADEH; FARZANEH; GHANDI, 2010)
Clinoptilolita									87	
Montmorillonita KSF	?	?	S.M	Pinhão-manso	M	119	9/1	5	35	(ZANETTE <i>et al.</i> , 2011)
Montmorillonita K10									90	
Bentonita	400	KOH	LM	Palma	M	60	9/1	3	90	(SOETAREDJO <i>et al.</i> , 2011)

Bentonita	400	KOH	I.M	Palma	M	60	9/1	3	90	(SOETAREDJO <i>et al.</i> , 2011)
Bentonita	500	KF K ₂ CO ₃ KOH	I.M	Canola	M	65	6/1	3	98 95 95	(BOZ; DEGIRMENBASI; KALYON, 2013)
Argila	800	?	S.M	Residual	M	150	15/1	3,5		(OLUTOYE; HAMEED, 2013)
Amberlyst-15 Montmorillonita KSF	?	Co-solventes	S.M	Pinhão-manso	M	160	9/1	4,8	55 60	(CALGAROTO <i>et al.</i> , 2013)
Argila	800	?	S.M	Palma	M	150	15/1	3,5	95	(YE <i>et al.</i> , 2014)
Montmorillonita	110	KF	I.M	Soja	M	65	6/1	15	99	(ALVES <i>et al.</i> , 2014)
Montmorillonita	110	KF	I.M	Soja	M	80	9/1	25	89	(SILVA <i>et al.</i> , 2014)
Bentonita	00	Zn ₂ (CH ₃ COO) Cu(CH ₃ COO) Ce(SO ₄)	HS	Soja	E	200	12/1	5	88 11 75	(FARIAS <i>et al.</i> , 2015)
Na-Montmorillonita + CaO	500	KF	I.M	Soja	M	65	12/1	3	98	(JIA <i>et al.</i> , 2015)
Montmorillonita	500	BaC ₁₂ .2H ₂ O	P.I	Residual	M	150	12/1	3,5	83	(OLUTOYE <i>et al.</i> , 2016)
Montmorillonita	50	HSO ₃ Cl	C.P	Rícino	M	60	12/1	5	90	(NEGM <i>et al.</i> , 2016)
Montmorillonita K30	*	*	S.M	Residual	M	90	1/12	3	78	(AYOUB <i>et al.</i> , 2016)

Montmorillonita K10	450	KOH	T.C	Palma	M	60	15/1	3	98	(AYOUB <i>et al.</i> , 2017)
Montmorillonita	550	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	I.M	Soja	M	200	12/1	5	62	(SILVA <i>et al.</i> , 2019)
Montmorillonita	500	ZrO	I.M	Lepidium perfoliatum	M	135	15/1	3,5	88	(MUNIR <i>et al.</i> , 2019)
Bentonita	350	CH ₃ NaO	I.M	Girassol	M	70	12/1	2	94	(NAIK; MEIVELU, 2020)
Bentonita*	200	KF	I.M	Soja	E	300	6/1	2,5g	90	(ZEMPULSKI <i>et al.</i> , 2020)
Montmorillonita	500	Cu(NO ₃) ₂ .5H ₂ O + NaOH	I.M	Raphnus raphanistrum	M	150	15/1	3,5	83	(MUNIR <i>et al.</i> , 2020)

T.A: temperatura de ativação (°C). **T.S:** Técnica de síntese. **%C:** Concentração de catalisador (%). **R/M:** Razão molar (álcool/óleo). **Te.R:** Temperatura de reação (°C).

M: Metanol. **E:** Etanol.

I.M: Impregnação. **T.C:** Troca iônica. **S.M:** Sem ativação. **M.Q:** Mecanoquímica. **C.P:** Co-precipitação. **P.I:** Pilarização. **P.E:** Precipitação. **H.S:** Hidro/solvotérmica. **R.E:** Recristalização. **S.G:** Sol-Gel

*: processo contínuo.

?: informações não disponíveis.

Apêndice C

Publicações.

Argila bentonítica funcionalizada com potássio: caracterização e uso como catalisar para reação de transesterificação do óleo de algodão

Jonei Marques da Costa¹ 

Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima^{1*} 

Resumo

O uso de argilas é uma alternativa tecnicamente adequada à síntese de catalisadores de alta eficiência para transesterificação com o objetivo de produzir biodiesel etílico ou metílico, com vantagens em relação aos métodos comercialmente utilizados. O presente trabalho teve como objetivo analisar diferentes formas de funcionalizar uma bentonita com K^+ para catalisar a transesterificação etílica e metílica do óleo de algodão. A bentonita e catalisadores foram caracterizados por DRX, FRX e FT-IR. O óleo e seus produtos foram analisados por cromatografia gasosa e FT-IR. A análise exploratória da fração oleosa por FT-IR produziu resultados consistentes e convergentes com o método tradicional de análise por cromatografia gasosa. A transesterificação metílica teve seu melhor desempenho (91%) usando o catalisador KC400 (Bentonita + K_2CO_3). A transesterificação etílica teve seu melhor desempenho (35%) usando o catalisador KF700 (Bentonita + KF).

Palavras-chave: Argila; Caracterização; Materiais funcionalizados; Catalisador.

Bentonitic clay functioned with potassium: characterization and use as a catalyst for cotton oil transesterification reaction

Abstract

The use of clays is a technically suitable alternative to the synthesis of high-performance catalysts for transesterification in order to produce biodiesel ethyl or methyl, with advantages over the commercially used methods. This study aimed to analyze different ways to functionalize one bentonite K^+ to catalyze the transesterification ethyl and methyl cotton oil. Bentonite and catalysts were characterized by XRD, XRF and FT-IR. Oil and its reaction products were analyzed by gas chromatography and FT-IR. Exploratory analysis of the oily fraction produced by FT-IR consistent results and converging with the traditional method of analysis by gas chromatography. Methyl transesterification performed best (91%) using the KC400 catalyst (Bentonite + K_2CO_3). Ethyl transesterification had its best performance (35%) using the catalyst KF700 (Bentonite + KF).

Keywords: Clay; Characterization; Functionalized materials; Catalyst.

1 Introdução

As argilas *in natura* ou funcionalizadas podem ser utilizadas como catalisadores heterogêneos em diversas reações orgânicas. Em especial, seu uso na reação de transesterificação de óleos e gorduras para produção de biodiesel apresenta algumas vantagens como o baixo custo das argilas, simplicidade nos métodos de síntese do catalisador, possibilidade de reciclagem das argilas e redução de etapas de purificação do biodiesel [1,2].

Alguns estudos vêm utilizando fontes de K^+ como KOH, KF, K_2CO_3 , KNO_3 e KI para produzir catalisadores com argilas para transesterificação [3]. A transesterificação

metílica de óleo vegetais catalisada por argilominerais funcionalizados com KOH [4-6], K_2CO_3 [7,8] e KF [9,10], vem obtendo bons resultados de conversão com reação a temperaturas brandas. Entretanto, não são observados muitos estudos comparativos entre as variáveis dos métodos de síntese dos catalisadores com argila e seus efeitos no desempenho da transesterificação.

As conversões são notadamente baixas na transesterificação etílica em temperatura inferior a 100 °C, como as observadas com uso de KF/ Al_2O_3 a 60 °C com óleo de canola [3] e com uso de KF/Bentonita a 100 °C [11].

¹Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal da Bahia – UFBA, Salvador, BA, Brasil.

*Autor correspondente: lelo@ufba.br



Maiores conversão (90%) foram obtidas com KF/Bentonita a temperatura reacional de 300 °C, em reator contínuo.

A transesterificação do óleo de caroço de algodão é muito atrativo, visto que este é um subproduto da cotonicultura [12]. No entanto, as investigações sobre o uso de argilas como catalisador para a transesterificação etílica ou metílica do óleo de semente de algodão precisam ser aprofundadas [13].

Poucas investigações são dedicadas a comparar o desempenho da transesterificação etílica e metílica catalisada por bentonitas funcionalizadas por diversas fontes de K⁺, sobretudo, para a transesterificação do óleo de algodão catalisada por argilas funcionalizadas. Desta forma, este trabalho pretende contribuir apresentando um estudo mais aprofundado sobre a transesterificação etílica e metílica em diferentes condições reacionais do óleo de algodão catalisada por argila funcionalizada com KF, K₂CO₃ e KOH.

2 Materiais e métodos

Neste trabalho foi utilizada uma argila bentonita da Companhia Brasileira de Bentonita Ltda (CBB). Esta argila foi pulverizada (<147 µm) e seca a 60 °C por 24 h. Para funcionalização da bentonita foram utilizados o KF (Synth: 99%), K₂CO₃ (Synth: 99%), KOH (Synth: 96%) e água deionizada (< 2 µS/cm). Nos ensaios de transesterificação foi utilizado óleo de algodão comercial da ICOFORT Agroindustrial LTDA, álcool etílico (Êxodo: 95%) e álcool metílico (Êxodo: 98%).

Na síntese do catalisador foram utilizadas soluções de KF, K₂CO₃ e KOH à 2 mol/L, sendo aplicada em cada uma das soluções uma dispersão aquosa a 10% em massa de argila, mantida em reator com refluxo e controle de temperatura a 90 °C. Em seguida, a mistura foi desidratada a 100 °C por 12 h em rotoevaporador. A pasta formada foi seca a 60 °C e pulverizada (<147 µm); sendo posteriormente aquecida a 400 e 700 °C por 3 h, seguido de resfriamento. Os catalisadores foram denominados por KF, KC e KH quando sintetizados com KF, K₂CO₃ e KOH, respectivamente. O valor numérico inserido após o código representa a temperatura de síntese a 400 °C (KF400, KC400 e KH400) ou 700 °C (KF700, KC700 e KH700).

A transesterificação foi realizada com catalisador na forma de pó (<147 µm), em reator de vidro com agitação e refluxo a 70 °C por 2 h (temperatura da reação estabilizada).

As condições reacionais estão sumarizadas nas Tabelas 1. A fase oleosa foi lavada com água deionizada, centrifugada e desidratada a 100 °C por 6 h.

Na caracterização mineralógica dos catalisadores e bentonita foi utilizado um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6100 (DRX) com catodo de cobre (2°/min, 3°-70°, 40 kV e 40 mA). A identificação dos picos foi realizada com auxílio dos padrões cristalográficos disponíveis em Crystallography Open Database [14] e padrões cristalinos de compostos inorgânicos disponíveis em Materials Project [15].

Entre as funções disponíveis para representar o perfil de difração foi escolhida a função pseudo-Voigt modificada, na qual é possível a interpretação física do tipo de alargamento Gaussiano e Lorentziano. Os alargamentos Lorentzianos (wL)

Tabela 1. Parâmetros para transesterificação

Ensaio	Catalisador	Álcool	% catalisador	Razão molar (álcool/óleo)
1	Argila	Metanol	15	10/1
2	KF400	Metanol	20	20/1
3	KF400	Metanol	10	05/1
4	KC700	Metanol	20	10/1
5	KC400	Metanol	20	10/1
6	KC400	Metanol	10	05/1
7	KH400	Metanol	10	10/1
8	KF400	Etanol	5	10/1
9	KF400	Etanol	10	10/1
10	KF400	Etanol	10	20/1
11	KF400	Etanol	20	10/1
12	KF700	Etanol	10	10/1
13	KF700	Etanol	20	10/1
14	KH400	Etanol	5	10/1
15	KH400	Etanol	10	10/1
16	KH400	Etanol	10	20/1
17	KH400	Etanol	20	05/1
18	KH700	Etanol	5	10/1
19	KH700	Etanol	10	10/1
20	KH700	Etanol	20	20/1
21	KC400	Etanol	10	10/1
22	KC700	Etanol	10	10/1

fornece informações sobre os tamanhos dos cristalitos e os alargamentos Gaussianos (wG) fornecem informações sobre as deformações do cristalito [16].

Na identificação das ligações químicas nos catalisadores foi utilizado um espectrômetro de infravermelho da marca Jasco (FT-IR), modelo com uso de pastilha de KBr e resolução de 2 cm⁻¹. A fluorescência de raios-X (FRX) utilizou um Bruker S2 Ranger com pastilha prensada em ácido esteárico.

O uso dos indicadores de Hammett permite determinar a força básica de um catalisador sólido. Apesar da limitação deste método é possível obter resultados comparativos de grande utilidade prática [17,18]. Foi agitado 0,01 g da amostra em 3 mL de etanol, com adição de 1 mL da solução dos indicadores Hammett (0,1 mg/L em etanol) e, após a agitação e repouso por 4 h, foi anotada a cor. Os indicadores usados foram (H₊): i) 4-cloroanilina (pK_a = 26,5); ii) 4-nitroanilina (pK_a = 18,4); iii) Tropaeolin-O (pK_a = 11,0); iv) Fenoltaleína (pK_a = 7,2); v) Azul de bromotimol (pK_a = 7,2); vi) Vermelho neutro (pK_a = 6,8) e vii) Dimetil amarelo (pK_a = 3,3).

A salubridade de K⁺ contidos no catalisador em etanol foi estimada. Uma dispersão a 5% de catalisador em etanol foi mantida em agitação e refluxo por 4 h a 80 °C.

Após o tempo de reação a dispersão foi filtrada e o sólido foi seco por 5 h a 100 °C. O catalisador foi então caracterizado por FRX e a medida de basicidade por indicadores de Hammett.

A caracterização da transesterificação etílica foi realizada por espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier em um equipamento da Jasco utilizando um detector MCTI (4000 a 700 cm⁻¹) e resolução de 1 cm⁻¹. Esta análise teve por objetivo identificar o deslocamento da banda vibracional do estiramento do grupo carbonila em torno de 1730 cm⁻¹. A correlação entre este deslocamento com a quantificação de éster etílico não foi utilizado neste trabalho [19]. Para consolidar os resultados obtidos com os espectros de infravermelho foram realizadas algumas análises por cromatografia gasosa usando um cromatógrafo da Shimadzu, seguindo as orientações da ASTM D6584 e utilizando uma coluna capilar MET-Biodiesel com 15 m e padrões fornecidos pela Sigma-Aldrich.

A taxa de conversão foi estimada utilizando a Equação 1.

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{\sum G_i - \sum G_f}{\sum G_i} \quad (1)$$

onde: G_i é a soma dos glicerídeos (mono, di e tri) do óleo de algodão; G_f é a soma dos glicerídeos (mono, di e tri) do produto das reações.

3 Resultados e discussão

3.1 Caracterização química e mineralógica da argila bentonita

A composição química da argila obtida for FRX estão apresentados na Tabela 2 e sugerem que a composição química da amostra é similar à montemorilonita, onde a presença de sílica, alumínio, ferro, magnésio e titânio fazem parte da estrutura cristalina e os demais elementos são cátions trocáveis.

O DRX da bentonita *in natura* e aquecidas podem ser visualizadas na Figura 1. Observa-se a presença de Mg-montemorilonita (ID COD: 9010956) e caulinita (ID COD: 1011045). As etapas de aquecimento a 400 °C e a 700 °C, sugerem a formação de fases intermediárias de desidratação e desidroxilação. A Figura 2 mostra os alargamentos Lorentzianos (wL) e Gaussianos (wG), para o plano de reflexão característico d (001) da montemorilonita e caulinita.

O pico de reflexão máxima da montemorilonita d (001) foi analisado. Houve alteração no deslocamento do pico em 5,2° na amostra *in natura* para 9,1° a 400 °C e a 9,2° a 700 °C.

A redução na posição característica do pico da montemorilonita pode ser atribuída à redução entre as camadas octaédrica e tetraédrica, devido à perda de umidade e desidroxilação parcial. As distâncias entre as camadas, obtidas teoricamente com a Lei de Bragg, foram de 16,9 Å, 11,2 Å e 9,6 Å, para montemorilonita *in natura*, aquecida a 400 °C e 700 °C, respectivamente.

A degeneração do cristal em função da temperatura pode ser presumida pela análise do alargamento dos picos para um plano de reflexão específico. O valor de wL da caulinita reduziu de 0,78° para 0,75° quando aquecida a 400 °C, sugerindo que houve pouca alteração no tamanho do cristalito. O valor de wG variou de 0,12° para 2,5° a 400 °C, sugerindo um aumento na tensão devido a deformação do cristalito. Com aquecimento a 700 °C não é mais identificado o pico característico da caulinita devido a desidroxilação. O tamanho do cristalito da montemorilonita sofre redução a 400 °C e posteriormente aumento devido a desidroxilação parcial das camadas, como pode ser sugerido pela variação no valor de wL. O valor de wG sofre aumento contínuo com a variação da temperatura, indicando que o cristalito sofre intensa deformação a 700 °C.

Os espectros de infravermelho da montemorilonita *in natura* (Ar), aquecida a 400 °C (AR400) e 700 °C (AR700), são visualizadas na Figura 3. As bandas características da montemorilonita são atribuídas ao alongamento e flexão de Si-O e Si-O-Si e são observadas em 1635, 1032, 1008 e 910 cm⁻¹.

Tabela 2. Composição química da argila *in natura*

Pseudo-óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	BaO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	NiO	Soma
Concentração (%)	62,6	20,5	10,2	4,8	0,4	0,4	0,2	0,1	0,1	0,1	99,5

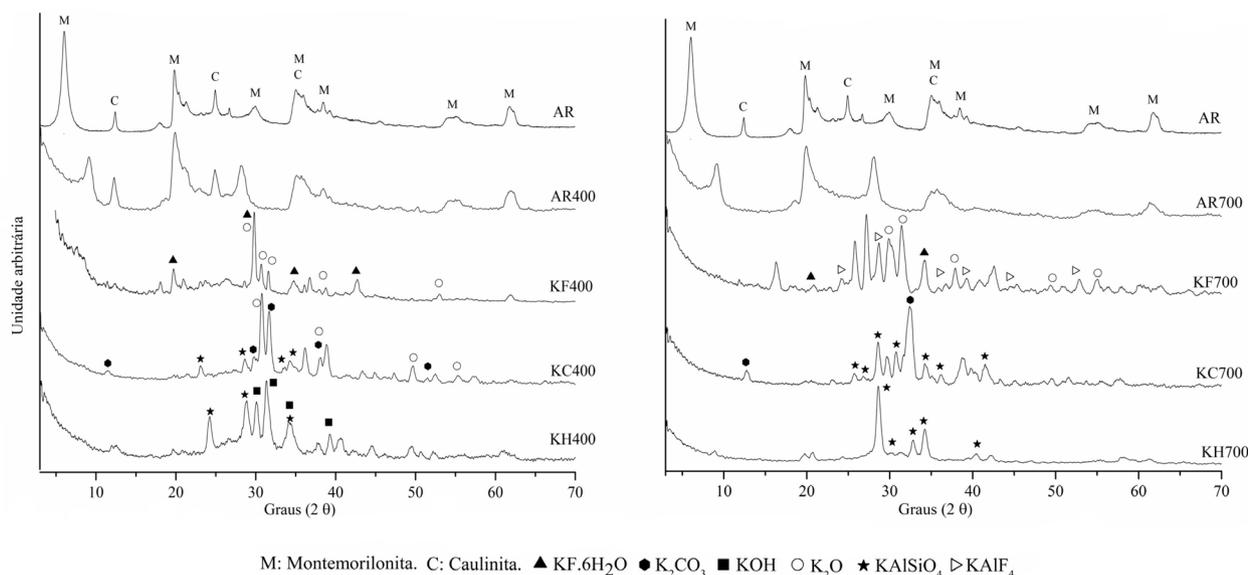


Figura 1. Padrões de difração da argila *in natura* (AR) e da argila funcionalizada a 400 °C (AR400, KF400, HC400 e AH400) e 700 °C (AR700, KF700, HC700 e AH700).

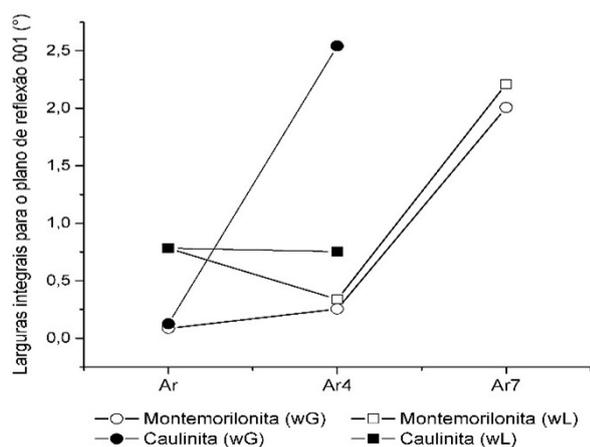


Figura 2. Valores da largura do pico característico d (001) da montmorilonita e caulinita.

As bandas vibracionais 3693 cm^{-1} representam o alongamento O-H de grupos hidroxila da caulinita e a vibração 3620 cm^{-1} está relacionada ao alongamento O-H dos hidroxilos da rede da montmorilonita. Com o aquecimento a 400 °C não é percebido alterações nestas ligações. A 700 °C a banda posicionada originalmente a 3693 cm^{-1} se desloca para 3675 cm^{-1} e a banda posicionada a 3652 cm^{-1} torna-se mais intensa, sugerindo que houve ruptura das ligações O-H interna da montmorilonita [20].

A banda em 1635 cm^{-1} atribuída a flexão de O-H da água intercalada, perde intensidade com o aquecimento [21]. As bandas em 915 cm^{-1} e 1116 cm^{-1} são degeneradas com o aquecimento até não serem mais visíveis a 700 °C. As bandas de absorção em 873 , 832 e 693 cm^{-1} atribuídas às ligações metal-OH, se tornam indistinguíveis à medida que há aumento na temperatura, sugerindo que ocorreu à ruptura

destas ligações [22]. Com o aquecimento a 700 °C o pico correspondente ao estiramento Si-O-Si em 1032 cm^{-1} sofre deformação atribuída à ruptura da ligação Si-OH representada pela vibração em 1008 cm^{-1} que desaparece [22].

3.2 Caracterização química e mineralógica das argilas funcionalizadas

As fases cristalinas dos catalisadores sintetizados a 400 e a 700 °C podem ser visualizadas na Figura 1.

Percebe-se que o uso de compostos com potássio promoveu alterações estruturais além das mudanças decorrente do aquecimento. Os catalisadores sintetizados a 400 °C apresentaram fases cristalinas da montmorilonita desidratada e alguns picos de reflexão da caulinita. Por sua vez, os catalisadores sintetizados a 700 °C não exibem estes planos de reflexão. A formação de KAlSiO_4 bem cristalizado deve ocorrer a temperatura de 950 °C [23]. Entretanto, foram observados alguns planos de reflexão do KAlSiO_4 quando a argila foi funcionalizada por carbonato de potássio e hidróxido de potássio e ativação a 400 e 700 °C.

Os resultados sugerem que o fluoreto de potássio interage com as camadas da argila. É observado a possível presença de fluoreto de potássio não reagido e alguns planos de reflexão que sugerem a presença de K_2O , bem como, a presença de alguns picos de reflexão que não puderam ser plenamente identificados, presente no catalisador KF400 e KF700. No catalisador KF700 são observadas as fases cristalinas presentes no KF400 além da formação de KAlF_4 , decorrente da ruptura das ligações das camadas e interação com F^- e K^+ [9].

A presença de carbonato de potássio não reagido é observado no catalisador KC400 e KC700. No catalisador KC400, os planos de reflexão do carbonato de potássio são

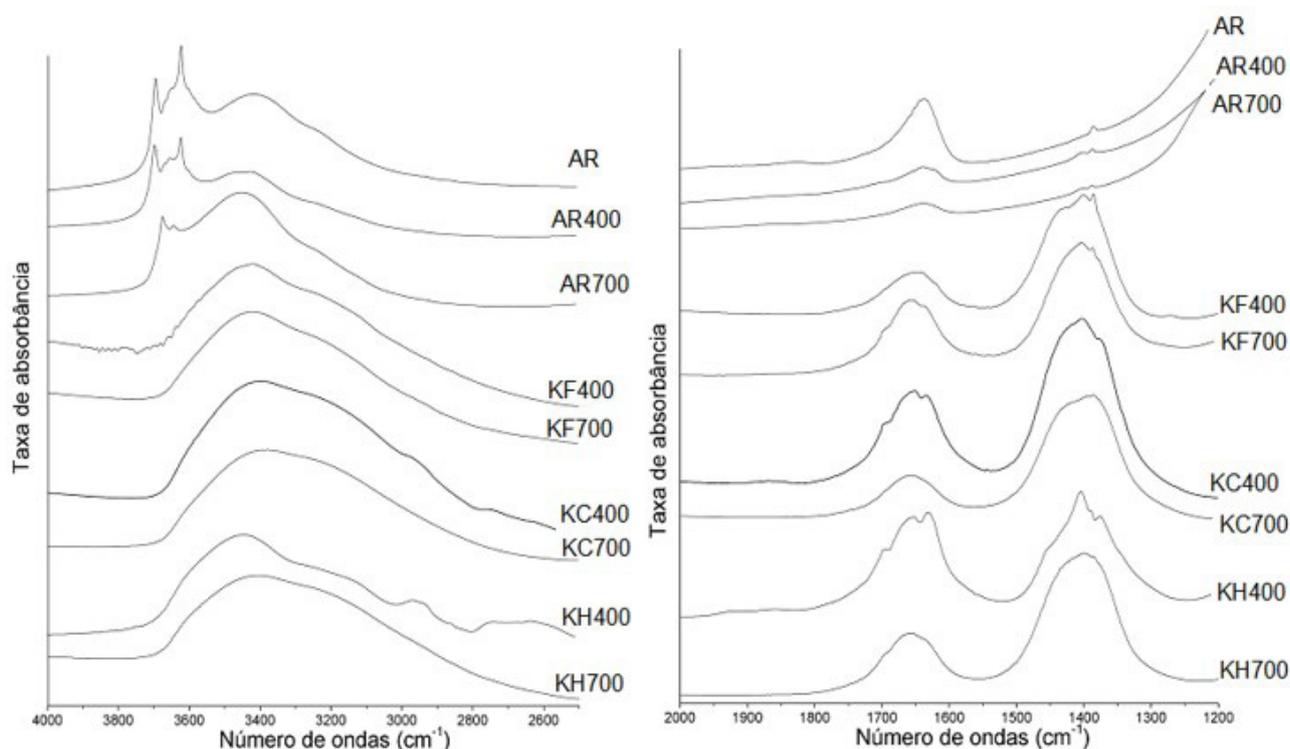


Figura 3. Espectros de infravermelho da argila e catalisadores.

bem definidos e a 700 °C estes picos são menos intensos, o que sugere maior consumo de reagente com aumento da temperatura. Os planos de reflexão característico do KAlSiO_4 são mais nítidos com o aquecimento a 700 °C, indicando que a desidroxilação permite maior interação do K^+ com aluminossilicato.

O hidróxido de potássio reage mais intensamente com a argila a 700 °C (KH700), formando a fase cristalina KAlSiO_4 com planos de reflexão mais bem definidos. Podem ser observados planos de reflexão do KOH a 400 °C, devido à pouca interação com a argila.

Os espectros de FT-IR dos catalisadores são apresentados na Figura 3. As bandas de absorção entre 4000 a 3000 cm^{-1} são atribuídas as vibrações O-H e as bandas entre 2000 e 1200 cm^{-1} dedicadas a compostos com carbonato [24].

As bandas atribuídas as ligações O-H estrutural da montemorilonita e caulinita, atribuída a vibração 3693 e 3630 cm^{-1} são reduzidas com o processo de síntese dos catalisadores, sendo substituída por uma banda larga entre 3707 e 2600 cm^{-1} , que pode ser atribuída a adsorção de água à superfície dos catalisadores [25]. A presença de carbonato de potássio não reagido no catalisador KC400 pode ser relacionada a pequenas vibrações em 1700 cm^{-1} [26].

A banda de maior intensidade em torno de 1000 cm^{-1} é atribuída a ligação Si-O. Com o aumento na temperatura de síntese do catalisador esta banda vibracional perde intensidade, que são mais intensas nos catalisadores KC700 e KH700. No catalisador KF400 e KF700 a banda de vibração em 430-450 cm^{-1} pode ser atribuída a presença da ligação K-F

[27]. A interação Al-F, também relacionada a presença da fase cristalina KAlF_4 , é atribuída a vibração próximas a 607 cm^{-1} [27].

Os espectros de absorção do carbonato de potássio podem ser atribuídos às bandas de absorção próximas a 884 e 831 cm^{-1} e são observadas com maior intensidade no catalisador KC400 e de maneira menos intensa em KC700. A interação M-CO (M: Al, Fe e Mg) é indicada pela banda em 663 cm^{-1} [26]. A banda de absorção em 995 cm^{-1} é atribuída a ligação K-OH [28]. No catalisador KH400 esta banda é bem definida indicando que pouco reagente foi consumido, entretanto, no KH700 estas bandas são difusas sugerindo que todo o reagente foi consumido para formação de KAlSiO_4 [29].

Percebe-se que o processo de tratamento com os íons K^+ produziram alterações na força básica da bentonita. A Argila *in natura* apresentou força básica ente $6,8 < H_0 < 3,3$, quando a bentonita foi aquecida a 700 e a 400 °C houve alteração na alcalinidade para $H_0 < 3,3$. O KC40 tem a maior alcalinidade com $18,4 < H_0 < 26,5$ e o KC700 possui alcalinidade entre $9,8 < H_0 < 11,0$. O catalisador KF400 têm alcalinidade entre $15,0 < H_0 < 11,0$.

3.3 Desempenho dos catalisadores

A Figura 4 mostra os espectros em infravermelho na região da banda de vibração do alongamento do grupo carbonila para as diferentes condições de transesterificação etílica. A banda de estiramento C=O do triglicerídeo, na

amostra do óleo de algodão *in natura*, foi observada em 1743 cm^{-1} . Com a formação de éster etílico esta banda deve ser deslocada gradualmente a 1735 cm^{-1} .

O deslocamento máximo observado foi quando utilizado 10% do catalisador KC400 com razão molar de 10/1 (espectro 21), 10% e 20% do catalisador KF700 com razão molar 10/1 (espectro 12 e 13), sugerindo que estes catalisadores são mais eficientes. O catalisador OH700 nas mesmas condições (espectro 19) não apresentou deslocamento e o catalisador KC700 (espectro 22) sofreu um pequeno deslocamento para 1741 cm^{-1} .

Os resultados da análise por cromatografia gasosa para estas reações, exibidas na Tabela 3, corrobora com as observações obtidas com os espectros de infravermelho, onde as reações realizadas com 10% de catalisador KF700 (espectro 12) e razão molar 10/1, KC700 (espectro 22) e KH700 (espectro 19) exibiram conversão de 35%, 26% e 0%; respectivamente.

Os resultados das análises do deslocamento da banda da carbonila sugerem que os melhores catalisadores são os sintetizados com fluoreto de potássio a 700 °C e carbonato de potássio a 400 °C . Não foi possível identificar a influência da razão molar no deslocamento da banda da carbonila em nenhum dos catalisadores. A concentração de catalisador contribuiu para melhorar o desempenho da reação, como

observado na reação que usou 5% de KF400 (espectro 8) que teve 2 cm^{-1} de deslocamento em comparação com a reação que usou 20% de KF400 (espectro 11) que o deslocamento foi de 5 cm^{-1} .

A eficiência dos catalisadores na transesterificação etílica e metílica obtidas por cromatografia gasosa são apresentadas na Tabela 3. A transesterificação usando KF400 produziu baixa conversão com metanol e etanol. A conversão foi acentuada quando a razão molar metanol/óleo aumentou de 10/1 para 20/1 e a concentração de catalisador foi de 20%. O catalisador KC400 produziu conversão superior a 90%. O uso de 20% de catalisador com razão molar de 20/1 não proporcionou variação apreciável na conversão. Sendo assim, a razão molar de 5/1 e 10% de catalisador é suficiente para a transesterificação com o KC400 [30], relata que é possível obter elevada conversão com zeólita impregnada com K_2CO_3 na transesterificação etílica [30].

A baixa conversão da transesterificação metílica observada com o uso dos catalisadores KC700 (22%) e KH400 (32%). A ausência de deslocamento da banda da carbonila observada nos espectros de infravermelho para o catalisador KH700 e KC700, sugerem que a formação dos cristallitos de KAlSiO_4 não é favorável a transesterificação [31]. A baixa eficiência associada à presença de KAlSiO_4 , pode ser atribuída a peculiaridade da sua estrutura cristalina, visto

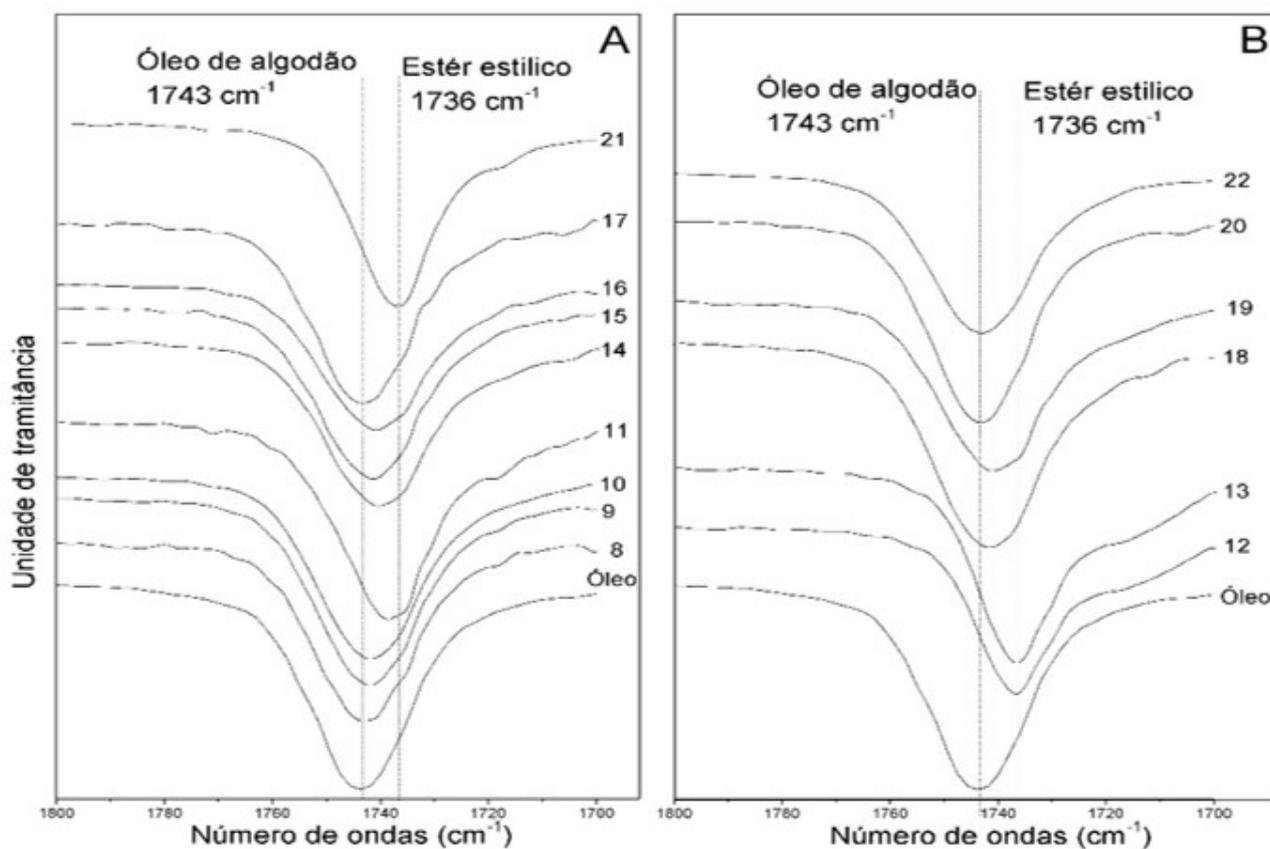


Figura 4. Espectros de infravermelho do óleo de algodão e dos óleos transesterificados com etanol. (A) catalisadores sintetizados a 400 °C ; (B) catalisadores sintetizados a 700 °C .

Tabela 3. Eficiência do catalisador

Ensaio	Álcool	Catalisador	% catalisador	Razão molar (álcool/óleo)	Conversão (%)
1	Metanol	Argila	15	10/1	23
2	Metanol	KF400	20	20/1	41
3	Metanol	KF400	10	05/1	0
4	Metanol	KC700	20	10/1	22
5	Metanol	KC400	20	10/1	91
6	Metanol	KC400	10	05/1	89
7	Metanol	KH400	10	10/1	32
12	Etanol	KF700	10	10/1	35
19	Etanol	KH700	10	10/1	0
22	Etanol	KC700	10	10/1	26

que as bordas do cristal são constituídas de AlO_4 e SiO_4 que envolve o K^+ [32].

A estabilidade química do catalisador KC400 foi investigada, visto apresentar melhor desempenho. Foi observado uma perda apreciável na concentração de K^+ . No catalisador KC400 a concentração de potássio era de 38,8%. Após o processo de dissolução a concentração de potássio passou a 0,23%. Entretanto, a análise de basicidade por indicadores de Hammett sugere que não houve alteração na força básica do catalisador, sendo mantida estável a $26,5 < H_0 < 18,4$. Alguns estudos relatam a aplicação de catalisadores sintetizados com até 45% de K_2CO_3 [30], entretanto não são observados relatos sobre a solubilidade dos íons de K^+ nos álcoois em condições análogas às reações [30,33].

4 Conclusões

O uso de espectroscopia de infravermelho é uma alternativa consistente para uma análise exploratória da transesterificação etílica do óleo de algodão, permitindo uma resposta rápida e simples sobre a conversão de triglicerídeos a éster etílico.

Os processos de funcionalização da argila com íons de potássio, utilizando K_2CO_3 e KOH, indica que a fase

cristalina de $KAlSiO_4$ é mais bem formada com aquecimento a 700 °C e sua presença sugere reduzir a eficiência da transesterificação. O uso de bentonita funcionalizada com K_2CO_3 a 400 °C proporcionou o melhor resultado para transesterificação metílica com 20% de catalisador e razão molar de 10/1. Os resultados sugerem que os íons K^+ presente no catalisador KC400 são solúveis em etanol em condições análogas à transesterificação, mas não promove alterações na força básica do catalisador.

O catalisador sintetizado com KF a 700 °C formou as fases cristalinas compatíveis com K_2O e $KAlF_4$, possivelmente devido ao excesso de F^- disponível, que pode ter promovido a sua reação com o Al^{+3} da rede cristalina da montemorilonita. A transesterificação etílica apresentou conversão máxima de 35% quando foi usado bentonita funcionalizada com KF, enquanto a metílica atingiu conversões de 90% quando foi usado bentonita funcionalizada com K_2CO_3 .

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

Referências

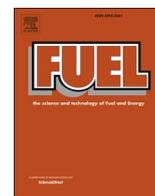
- Sharma Y, Singh B, Korstad J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: a review. *Fuel*. 2011;90(4):1309-1324.
- Hattori H. Solid base catalysts: Fundamentals and their applications in organic reactions. *Applied Catalysis A, General*. 2015;504:103-109.
- Boz N, Kara M. Solid base catalyzed transesterification of canola oil. *Chemical Engineering Communications*. 2008;196(1-2):80-92.
- Ballotin F, Nascimento M, Vieira S, Bertoli A, Carmignano O, Teixeira A, et al. Natural Mg silicates with different structures and morphologies: reaction with K to produce K_2MgSiO_4 catalyst for biodiesel production. *International Journal of Minerals Metallurgy and Materials*. 2020;27(1):46-54.
- Agustian E, Savitri, Ghazali M, Wuryaningsih. Biodiesel production of jatropha curcas oil by bentonite as catalyst. Indonesian Institute of Sciences. In: Proceedings of the International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application; 2012 Nov 6-8; Yogyakarta, Indonesia. Indonesia: Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia; 2012. p. 35-39.

- 6 Soetaredjo F, Ayucitra A, Ismadji S, Maukar A. KOH/bentonite catalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. *Applied Clay Science*. 2011;53(2):341-346.
- 7 Boz N, Degirmenbasi N, Kalyon D. Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013;138-139:236-242.
- 8 Degirmenbasi N, Boz N, Kalyon D. Biofuel production via transesterification using sepiolite-supported alkaline catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;150-151:147-156.
- 9 Alves H, da Rocha A, Monteiro M, Moretti C, Cabrelon M, Schwengber C, et al. Treatment of clay with KF: new solid catalyst for biodiesel production. *Applied Clay Science*. 2014;91-92:98-104.
- 10 Silva L, Silva E, Monteiro M, Silva C, Teleken J, Alves H. Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. *Applied Clay Science*. 2014;102:121-127.
- 11 Santos K, Bariccatti R, De Rossi E, Colpini L, Eckert C, Dos Santos G, et al. Activity of heterogeneous catalysts in the methyl and ethyl transesterification of soybean oil. *Journal of Food Agriculture and Environment*. 2015;13(2):250-255.
- 12 Ribeiro M, Raiher A. Potentialities of energy generation from waste and feedstock produced by the agricultural sector in Brazil: the case of the State of Paraná. *Energy Policy*. 2013;60:208-216.
- 13 Sitepu E, Heimann K, Raston C, Zhang W. Critical evaluation of process parameters for direct biodiesel production from diverse feedstock. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2020;123:109762.
- 14 Crystallography Open Database [página da internet]. 2020 [acesso em 2 mar. 2020]. Disponível em: <http://www.crystallography.net/cod/>
- 15 Persson K. Materials Project [Internet]. 2020 [acesso em 1 fev. 2020]. Disponível em: <https://materialsproject.org/>
- 16 Araújo J, Assis J, Monine V, Bertolino L. Caracterização da microestrutura de caulinitas pela difração de raios X. *Materia*. 2006;11(3):361-371.
- 17 Yazici D, Bilgiç C. Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods. *Surface and Interface Analysis*. 2010;42(6-7):959-962.
- 18 Bernardo J. Catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel [dissertação]. Lisboa: Instituto Superior de Engenharia de Lisboa; 2010.
- 19 Zagonel G, Peralta-Zamora P, Ramos L. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. *Talanta*. 2004;63(4):1021-1025.
- 20 Caccamo M, Mavilia G, Mavilia L, Lombardo D, Magazù S. Self-assembly processes in hydrated montmorillonite by FTIR investigations. *Materials*. 2020;13(5):1100.
- 21 Tinti A, Tugnoli V, Bonora S, Francioso O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. *Journal of Central European Agriculture*. 2015;16(1):1-22.
- 22 Bishop J, Pieters C, Edwards J. Infrared spectroscopic analyses on the nature of water in montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 1994;42(6):702-716.
- 23 Kawahara A, Andou Y, Marumo F, Okuno M. The crystal structure of high temperature form of kalsilite (KAlSiO₄) at 950 °C. *Mineralogical Journal*. 1987;13:260-270.
- 24 Povnennykh A. The use of infrared spectra for the determination of mineral. *The American Mineralogist*. 1978;63(2):956-959.
- 25 Madejová J. FT-IR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*. 2003;31(1):1-10.
- 26 Miller F, Wilkins C. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. *Analytical Chemistry*. 1952;28(6):1253-1294.
- 27 Liu Z, Wang J, Kang M, Yin N, Wang X, Tan Y, et al. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol and dimethyl carbonate over KF/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2013;25(1):152-160.
- 28 Ahmadpour A, Rashidi H, Mahboub M, Farmad M. Comparing the performance of KOH with NaOH-activated anthracites in terms of methane storage. *Adsorption Science and Technology*. 2013;31(8):729-745.
- 29 Parthasarathy G, Santosh M. Pressure induced polymorphic phase transition of natural metamorphic Kalsilite; electrical resistivity and infrared spectroscopic investigations. *Minerals*. 2015;5(4):647-653.
- 30 Silveira E, Perez V, Reyero I, Serrano-Lotina A, Justo O. Biodiesel production from heterogeneous catalysts based K₂CO₃ supported on extruded γ -Al₂O₃. *Fuel*. 2019;241:311-318.

- 31 Wen G, Yan Z. Transesterification of soybean oil to biodiesel over Kalsilite catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. 2011;5(3):325-329.
- 32 Kremenović A, Lazic B, Krüger H, Tribus M, Vulić P. Monoclinic structure and nonstoichiometry of “KAlSiO₄-O1”. *Acta Crystallographica. Section C, Crystal Structure Communications*. 2013;69(4):334-336.
- 33 Shan R, Shi J, Yan B, Chen G, Yao J, Liu C. Transesterification of palm oil to fatty acids methyl ester using K₂CO₃/palygorskite catalyst. *Energy Conversion and Management*. 2016;116:142-149.

Recebido em: 15 Ago. 2020

Aceito em: 9 Fev. 2021



Full Length Article

Transesterification of cotton oil with ethanol for biodiesel using a KF/bentonite solid catalyst

Jonei Marques da Costa, Luiz Rogério Pinho de Andrade Lima*

Department of Materials Science and Technology, Federal University of Bahia, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:

Montmorillonite
Bentonite
Biodiesel
Ethanol
Heterogeneous catalysis

ABSTRACT

Conventional biodiesel production uses an alkaline homogeneous catalyst and alcohols of small molecules for the transesterification of vegetable and animal oils. Recent studies have shown that heterogeneous catalysts have some advantages over homogeneous catalysts for biodiesel production. Most previous studies have failed to achieve adequate conversion for these catalysts for ethyl transesterification at low temperatures and pressures. This work aims to investigate some aspects of the ethyl transesterification reaction of cottonseed oil using a Brazilian bentonite treated with potassium fluoride as a catalyst. The bentonite and the catalysts, produced using this clay, were characterized by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction and infrared spectroscopy. Batch transesterification experiments were performed taking into account the reaction temperature, the concentration and type of catalyst and the reaction time. The reaction conversion was estimated by gas chromatography. The characterization of the clay indicates that it is rich in montmorillonite and kaolinite, and the characterization of the catalyst indicates that the bentonite treated with potassium fluoride enhances the alkalinity and improves the transesterification reaction. The results of the transesterification tests show that at a reaction temperature of 120 °C and using 6% (w/w) of catalyst, the conversion of the cottonseed oil into esters is 95% with a catalytic activity of 4.0 g/g.h, which is high for this system. The product of the reaction has several characteristics of biodiesel, such as calorific value, density and kinematic viscosity. The stability of the catalyst can be demonstrated by the fact that the reaction conversion in the second reaction cycle was 89%, which is as high as the conversion in the first reaction cycle.

1. Introduction

In order to reduce our reliance on fossil fuels, there has been an active search for alternative fuels, among them biodiesel. Conventional biodiesel production uses an alkaline homogeneous catalyst and an alcohol of small molecules for the transesterification of vegetable and animal oils. In Brazil, most biodiesel is produced using soybean or cotton oil and ethanol due to the abundance of these raw materials in the country. The formation of monoesters and impure glycerin, however, means that several steps for the separation and purification of the biodiesel are required, increasing production costs [1,2].

Recent studies have shown that heterogeneous catalysts have some advantages over homogeneous catalysts for biodiesel production [3]. One of these is that it can be applied to a fixed bed continuous flow reactor simplifying the separation and purification of the product, which can reduce the generation of waste and enhance the possible reuse of the catalysts [4]. The use of solids, such as coals, minerals, oxides and

hydrotalcite functionalized with potassium fluoride constitute promising catalysts in the methyl transesterification of vegetable and animal oils [5,6]. However, previous studies have failed to achieve a satisfactory performance using these catalysts for ethyl transesterification at low temperatures and pressures [7-9].

The significant advantage of using the impregnation technique to functionalize clays lies in the operational simplicity and the production of highly versatile catalysts [5,6]. Some solids have been investigated as catalysts for ethyl transesterification, for example: i) double lamellar hydroxides (LDHs) supported on clay with an acid character and incorporated with metal ions [10,11]; ii) commercial zeolites impregnated with metal ions [12]; iii) various oxides impregnated by ions [13,14] and iv) some minerals and clay after being modified are used as catalysts [14,15].

The use of clays functionalized by potassium fluoride with high alkalinity as a catalyst for ethyl transesterification at high temperatures of 300 °C and pressure of 20 MPa, has been investigated showing

* Corresponding author at: Rua Aristides Novis, 2, Salvador, Bahia 40210-630, Brazil.

E-mail address: lelo@ufba.br (L.R.P. de Andrade Lima).

promising results [16]. The studies of Santos et al. [8] for ethyl transesterification at 100 °C of soybean oil showed a conversion of 63%. Heterogeneous clay-based catalysts have great advantages given a large amount of clay deposits, their ease of handling and low cost, all of which makes studies into the application of these minerals very relevant and advantageous [17].

Heterogeneous catalysts have been investigated with good results for the methyl transesterification, however, there is only a few studies regarding using clay minerals as a catalyst for ethyl transesterification. The use of cottonseed oil for transesterification for biodiesel production is economically interesting because cottonseed is a by-product of cotton production and can be a source of extra income for producers [18-20]. The use of bentonite clay impregnated with KF for the ethyl transesterification of cottonseed oil needs to be optimized to obtain high conversion in milder reaction conditions than those observed in the available studies.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of catalysts

A bentonite from the *Companhia Brasileira de Bentonita* (Bahia, Brazil) was used in this study to investigate the synthesis of a catalyst for the ethyl transesterification of cotton oil. The bentonite was dried at 60 °C for 48 h, then pulverized and classified using a 147 µm sieve. KF·2H₂O (94%) was used, provided by SYNTH. Commercial cottonseed oil was used for transesterification (ICOFORT Agroindustrial Ltda.), the typical composition of cottonseed oil is shown in Table 1 [21]. Ethyl alcohol (99.5%) provided by SYNTH was used, and deionized water (<5 µS/cm) for washing.

The catalysts were prepared by wet impregnation method with some modification [9]. Dispersion of 10% w/w of the bentonite was prepared in an aqueous solution of KF and subjected to constant magnetic stirring at 90 °C for 3.0 h using reflux. The catalyst dispersions were then dehydrated with constant stirring at 100 °C for 12 h to ensure homogeneity in the distribution KF on bentonite. The resulting paste was dried at 100 °C, pulverized and classified using a 0.149 mm sieve, and then activated at 130 °C for five hours. The catalyst prepared by impregnation with a KF solution of 1 mol/L is referred to in this study as C1. The catalyst prepared by impregnation with a KF solution of 0.25 mol/L is referred to in this study as C2.

A second catalyst method of preparation, the cation exchange, was used. This method aimed to verify the catalytic activity of the bentonite after leaching all the water-soluble compounds formed in the bentonite. This catalyst was prepared using 20 g of bentonite to form a dispersion of 10% w/w of the bentonite in an aqueous solution of KF (1.0 mol/L) and subjected to constant magnetic stirring at 90 °C temperature for three hours using reflux. The dispersion was vacuum filtered and washed with one liter of deionized water to solubilize the unreacted KF. After centrifuging, the paste was dried at 100 °C, pulverized and classified using a 0.149 mm sieve, and then activated at 130 °C for five hours. The catalyst prepared with clay and KF solution by cation exchange is referred to in this study as C3.

Table 1
Composition of fatty acid in cottonseed oil [4].

Fatty acid	Composition (%)	
Myristic	C14:0	0.6–1.0
Palmitic	C16:0	21.4–26.4
Palmitoleic	C16:1	0–1.2
Stearic	C18:0	2.1–3.3
Oleic	C18:1	14.7–21.7
Linoleic	C18:2	46.7–58.2
Arachidonic	C20:0	0.2–0.5

2.2. Transesterifications tests

To test the ethyl transesterification of cotton oil, a stainless steel AISI 316 autoclave model Parr-4582 with 1.0 L and pressure maximum of 15 bar was used. All reactions used a 13:1 M ethanol/oil ratio and the reaction conditions are shown in Table 2. The reaction time was established when the desired temperature was reached and then kept agitated and pressurized for the established times. At regular intervals, maintaining the reaction's temperature and pressure conditions, approximately 50 ml of the mixture was extracted through a sampler. The collected samples were cooled in an ice bath and filtered. The liquid phases of all tests were washed with deionized water heated to 80 °C until a clear precipitate was obtained. The oil phase was centrifuged at 7000 RPM for one hour; the supernatant fraction was removed with a pipette and then dried at 90 °C for three hours. To assess the influence of temperature, the catalyst concentration was maintained at 10% w/w and the reaction time at six hours. The samples were kept sealed in amber-colored glass containers until analysis.

To test the applicability of the catalyst reuse, the catalyst remaining from the reaction at 140 °C with 10% of catalyst and time reaction of 6 h was separated by vacuum filtration and was washed successive times with a mixture ethanol/hexane (1:1 v/v), and oven-dried at 100 °C for 6 h and again activated at 130 °C for 5 h. The samples were then weighed and stored until use in new reactions. New reactions were performed under experiment conditions 13, Table 2.

In the biodiesel production, the analysis of the amount of free and total glycerin in the form of mono-, di- or triglycerides during the transesterification process is important to evaluate the process performance. The American Society for Testing and Materials (ASTM) method D6584-17 specifies the use of a gas chromatograph equipped with a capillary column and a flame ionization detector (FID). The sample is diluted with n-heptane and N-methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA) is used as a derivatizing reagent. Standard solution is used for glycerol, triolein, 1-mono (*cis*-9-octadecenoyl)-*rac*-glycerol and 1,3-diolein, and internal standards butanetriol and tricaprin were used [22].

The reaction conversion was obtained using:

$$\alpha(t) = \frac{\sum_{j=1}^4 Gi_j(t) - \sum_{j=1}^4 Gf_j(t)}{\sum_{j=1}^4 Gi_j(t)} \times 100 \quad (1)$$

in which: α is the transesterification conversion, G_i is the concentration in the cotton oil and G_f is the concentration in the organic phase after the reaction. Subscript 1 stands for monoglycerides, 2 for diglycerides, 3 for triglycerides, and 4 for unbound glycerides.

Table 2
Transesterification reaction conditions.

Experiment	Temperature (°C)	Concentration of catalysts (%)	Catalyst Type*	Reaction time (hour)
1	100	10	C1	6.0
2	120	10	C1	6.0
3	140	10	C1	6.0
4	140	3	C1	3.0
5	140	6	C1	3.0
6	140	10	C1	3.0
7	100	10	C1	3.0
8	120	6	C1	1.5
9	120	6	C1	2.0
10	120	6	C1	3.0
11	120	6	C1	4.0
12	140	10	C2	6.0
13	140	10	C3	6.0
14**	140	10	C1	6.0

* Catalyst type: C1) prepared by impregnation the clay with a KF solution of 1 mol/L, C2) prepared by impregnation the clay with a KF solution of 0.25 mol/L, C3) prepared using clay and KF solution by cation exchange

** Reuse of catalyst C1, after reaction cycle at 140 °C.

The catalytic activity was defined as [23]:

$$r(t) = \frac{\alpha(t)M_B(t)}{M_C t_i} \quad (2)$$

where r is the catalytic efficiency, α is the transesterification conversion, M_B is the mass of biodiesel produced, M_C is the mass of catalyst and t_i is the reaction time.

The turnover frequency (TOF) concept can be used to infer the activity of different catalysts. In this study, the TOF was slightly modified to facilitate the analysis and to extract information from other similar studies because the conversion, the concentration of catalyst and the reaction time are parameters often clearly presented in these investigations. Therefore, it can be expressed as [24]:

$$TOF = \frac{\%C_i}{\%M_C t_i} \quad (3)$$

where $\%C_i$ is the conversion of reaction, $\%M_C$ is the mass percentage of catalyst and t_i is the reaction time.

The fuel properties of the product of the reaction (biodiesel) were evaluated by measuring the calorific values using a bomb calorimeter (ASTM D240), density (ASTM D4052), kinematic viscosity (ASTM D445) and the potassium, sodium, magnesium and calcium solution content using a ICP-OES (NBR 15553) [25–28].

2.3. Characterization of the catalysts

The samples of bentonite and catalysts were dried at 100 °C for twenty-four hours and sprayed at 0.074 mm for chemical and mineralogical characterization. The crystalline phases were identified by X-ray diffraction (Philips – MPD PW 1830/00), an interval between 4 and 70 using $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54$ nm, 45 kV and 40 mA) with the step $0.01^\circ/\text{s}$. The untreated clay and the catalyst were analyzed by X-ray fluorescence (XRF, Malvern Panalytical model Zetium spectrometer) to determine their chemical composition. Infrared transmission spectra were recorded in the range 400–4000 cm^{-1} using a FTIR spectrometer (Perkin Elmer model Spectrum One) and applying the KBr pellet technique.

The use of Hammett indicators determines the alkalinity strength of a solid catalyst. Despite the limitations of these methods, it is possible to obtain useful comparative results [29]. In a test tube with a cap, 0.02 g of the sample and 3 ml of ethanol were added. After manual stirring, 1.0 ml of the solution of the Hammett indicators (0.1 mg/L in ethanol) was added. Subsequently, another manual stirring and resting for a period of four hours was carried out and the hue of the mixture was noted. The alkalinity measurements were performed on the catalysts after transesterification. All the catalysts were filtered and washed successively with 20 ml of a 50% ethanol/hexane solution, then dried at 100 °C for five hours. The indicators used and their characteristics are shown in Table 3.

Table 3
Hammett indicators, color and H_0 value.

Indicator	Basic color	Acid color	H_0
4-nitroaniline	Orange	Colorless	18.4
4-chloro-2-nitroaniline	Orange	Yellow	17.2
2,4-dinitroaniline	Violet	Yellow	15.0
Indigo carmine	Yellow	Blue	12.2
Tropaeolin O	Orange	Yellow	11.0
Phenolphthalein	Pink	Colorless	9.8
Bromothymol blue	Blue	Yellow	7.2
Neutral red	Yellow	Red	6.8
Dimethyl yellow	Yellow	Red	3.3

3. Results and discussion

3.1. Transesterification tests

Table 4 summarizes the transesterification conversion and the reaction conditions. The results show that the catalyst concentration and the reaction temperature were factors that strongly impact the reaction conversion. The production was favored by a lower temperature and higher concentration of catalysts. To verify the effect of the catalyst synthesis method, the transesterification was carried out at 140 °C for six hours using 10% w/w catalyst concentration and 13/1 alcohol/oil molar ratio and catalysts C2 and C3. The results presented in Table 4 suggest that the catalyst synthesis method, whether impregnation or cationic exchange, did not influence the performance of ethyl transesterification of cotton oil. The conversion achieved was over 90% for all cases.

The reaction temperature has a strong effect on the conversion rate. With the temperature increase, there is a substantial gain in the conversion rate. The catalytic activity was 0.27 g/g.h with the reaction temperature at 100 °C (experiment 1). At a temperature of 140 °C, an 89% conversion was obtained, against 86% at 120 °C and 39% at 100 °C. Increasing the temperature to 140 °C improved the conversion as well as the catalytic activity which increased to 0.97 g/g.h (experiment 3).

The high alkaline catalyst showed enhanced performance in the oil conversion. In order to assess the influence of the catalyst concentration on the conversion rate, transesterifications were performed with variations in the catalyst concentration (3, 6 and 10% w/w) maintaining the temperature at 140 °C with a reaction time of six hours. Using a 6% catalyst, 95% conversion was obtained, against 88% with 10% catalyst and 39% with 3% catalyst. The results indicate that the higher concentration of catalyst led to an increase in the viscosity of the reaction medium and, consequently, hampered the interaction of the active sites with the reaction elements, as also observed by Gao et al. [30].

Intense sensitivity in the conversion rate can be noted as a function of the reaction time. With the reaction temperature at 100 °C and 10% catalyst, a 38% conversion was obtained within three hours of reaction. While with an increase in reaction time of six hours, an 11%

Table 4
Transesterification reaction conversion and catalyst alkalinity.

Experiment	Reaction Conversion (%)	Catalyst alkalinity	Catalyst alkalinity after the reaction
1	49	15.0 < H_0 < 11.0	9.8 < H_0 < 7.2
2	86	15.0 < H_0 < 11.0	9.8 < H_0 < 7.2
3	89	15.0 < H_0 < 11.0	9.8 < H_0 < 7.2
4	39	15.0 < H_0 < 11.0	9.8 < H_0 < 7.2
5	92	15.0 < H_0 < 11.0	n/a
6	88	15.0 < H_0 < 11.0	n/a
7	38	15.0 < H_0 < 11.0	n/a
8	94	15.0 < H_0 < 11.0	9.8 < H_0 < 7.2
9	93	15.0 < H_0 < 11.0	7.2 < H_0 < 6.8
10	95	15.0 < H_0 < 11.0	9.2 < H_0 < 7.2
11	99	15.0 < H_0 < 11.0	9.2 < H_0 < 7.2
12	94	9.8 < H_0 < 7.2	6.8 < H_0 < 3.3
13	95	6.8 < H_0 < 3.3	6.8 < H_0 < 3.3
14*	89	15.0 < H_0 < 11.0	9.8 < H_0 < 7.2

* Reuse of catalyst C1, after reaction cycle at 140 °C. n/a: Not available.

enhancement in the conversion rate was observed. The low conversion at cooler temperatures corroborates the studies of Santos et al. [8].

The catalyst concentration and the reaction temperature contributed substantially and interdependently to the conversion rate. The addition of the catalyst has a limited function because there was a slight reduction in the conversion rate with 10% catalyst. When the reaction temperature is increased from 120 to 140 °C, it enhances the transesterification conversion by only 3%, which suggests that the conversion rate is insensitive to the temperature rise above this level. Thus, the temperature of 120 °C with 6% catalyst was chosen to check the sensitivity of the conversion rate as a function of reaction time.

The catalyst used in experiment 3 was subsequently used also in experiment 14, both under similar reaction conditions. The conversion of the second catalytic cycle was 89%, which is almost the same as in the previous step, indicating that there were no significant losses in the efficiency of the catalyst after the reaction.

In Table 5 a comparison is shown with the ethylic biodiesel produced in other studies. With the catalyst C1 at the reaction temperature of 120 °C, it was possible to obtain a relative efficiency similar to the methyl transesterification catalyzed by a functionalized bentonite with KF. Comparing the results with other ethyl transesterifications, it can be observed that both the conversion and the relative efficiency are much higher and with a lower reaction temperature. This therefore suggests that the reaction time should be less than one and a half hours to obtain a conversion similar to those observed. In the studies of Pinto et al. [31], conversions that can reach 70% are demonstrated with a 180 °C reaction temperature and eight hours of reaction using a montmorillonite K-10 in a batch reactor, and in the studies of Zempulski et al. [16], using montmorillonite functionalized with KF in a continuous reactor, a conversion of 90% at 300 °C is observed.

The characterization of the products of some transesterification tests are presented in Table 6 (experiments 3, 11 and 12). Experiment 11 was performed at 120 °C with a catalyst concentration of 6% w/w, and reaction time of four hours. It produced a fuel with a calorific value of 40 MJ/kg. Experiment 12 was performed temperature of 140 °C with a catalyst synthesized by cationic exchange, catalyst concentration of 10% w/w, and reaction time of six hours. It produced a fuel with a calorific value of 39.1 MJ/kg. The calorific value of cottonseed oil was 39.5 MJ/kg, being similar to the calorific power of the mineral diesel which is approximately 41 MJ/kg [32]. In the present case, the changes in the type of catalyst and the reaction temperature produced small changes in the calorific value of the biodiesel. The density and the viscosity of the products of experiments 3 and 11 are in agreement with the regulations for biodiesel standards; however, for experiment 12, the product of the reaction had high density and viscosity. The chemical analysis of the fuel indicates that the enhancement of the sodium and potassium content, regarding the cottonseed oil, suggests leaching of these elements from the catalyst.

3.2. Characterization of the catalysts

The chemical analysis of the major elements for the untreated bentonite, the catalysts and the catalyst after the second reaction cycles are shown in Table 7. The untreated bentonite has high concentrations of silica, aluminum, iron and magnesium, as expected for a typical

Table 5
Reported transesterification activity for clay containing catalysts.

Catalyst / Reagents	Alcohols	Temperatures (°C)	Yield esters (%)	TOF (h ⁻¹)	References
Bentonite/KF	Methanol	65	99.0	6.4	[33]
Bentonite/KF	Methanol	50	89.19	3.6	[34]
Bentonite/Zn	Ethanol	200	88	4.4	[14]
Bentonite/KF	Ethanol	100	63.3	1.1	[8]
Monmorillonite (K-10) / Dodeca-Tungstophosphoric	Ethanol	140	68.0	1.1	[11]
Bentonite/KF	Ethanol	120	95	4.0	Present study

Table 6
Reaction product characterization.

Experiment	Calorific value (MJ/kg)	Density (kg/m ³) at 27 °C	Kinematic Viscosity (mm ² /sec) at 40 °C	Sodium + Potassium (mg/kg)	Calcium + Magnesium (mg/kg)
3	n/a	878.0	4.7	5.5	2.5
11	40.0	876.6	4.6	6.0	2.6
12*	39.1	919.3	34.0	6.6	3.3
Cottonseed	39.5	916.5	33.7	5.4	2.3
Regulatory limits [1]	≥ 37	860–900	1.9–6	5	5
References	[24]	[25]	[26]	[27]	[27]

* Catalyst synthesized by cationic exchange. n/a: Not available.

magnesium bentonite, and low concentrations of calcium, titanium, potassium, chromium and nickel. The chemical compositions of the catalysts are different from the chemical composition of the untreated bentonite, especially due to the presence of potassium and fluorine from the synthesis method. For catalysts C1 and C2, the presence of potassium in the catalyst is correlated with the concentration of the potassium fluoride solution used in the preparation. Catalyst C3 has a high K and F exchange capacity.

There was a reduction in the concentration of potassium in catalyst C1 after the first reaction cycle and negligible reduction after the second reaction cycle, indicating that this element is only partially solubilized during the reaction cycle. The relative concentration of fluorine increases in relation to the original concentration of the catalyst. This suggests that the crystalline phase responsible for the catalytic activity of the catalyst C1 is stable in the reaction environment. It is expected that the potassium and fluoride solubilized in the reaction environment have a small influence on the efficiency of the catalyst, as has been reported in previous studies where it was demonstrated that KF solubilized in methanol and in ethanol did not provide appreciable conversion of triglycerides to their esters [8,9,33].

Fig. 1A shows the X-ray diffraction patterns for the untreated bentonite and the catalysts. For the bentonite, the major phases are Mg-montmorillonite and kaolinite. The characteristic basal plane for the montmorillonite d(001) is observed at 2θ equal to 5.2° (equivalent to a distance of 16.8 Å between the layers). The effect of the functionalization of the KF in the basal plane d(001) is demonstrated by the montmorillonite characteristic peak displaced in the catalysts C1, C2 and C3 (the peak is displaced to 7.0° through a reduction with a distance of 12.0 Å). The new crystalline phases are due to the interaction of potassium and fluorine with the montmorillonite structure [34].

The comparison of the results to those of other studies confirms that the presence of active alkaline sites is responsible for the catalytic function of the solids functionalized by the potassium fluoride solution [35].

In catalyst C1, the presence of reflection peaks characteristic of potassium fluoride is observed. These are related to the high concentration of K and F, as shown in Table 7. In catalyst C2 it is still possible to observe a tenuous peak of reflection of potassium fluoride; in catalyst C3 it is no longer identified.

The absence of a reflection peak of potassium fluoride and the presence of K and F above the initial concentrations of the clay, in

Table 7
Chemical composition of the major elements in the clay and in the catalysts.

Pseudo-oxides (%)	Untreated clay	Catalyst (C1)	Catalyst (C2)	Catalyst (C3)	Catalyst C1 (1st reaction)	Catalyst C1 (2nd reaction)
SiO ₂	62.90	40.50	57.10	58.70	43.80	43.60
Al ₂ O ₃	23.60	15.40	21.80	22.50	17.00	16.90
Fe ₂ O ₃	8.79	6.87	6.04	7.32	5.78	6.06
MgO	3.34	2.15	3.13	3.06	2.44	2.55
CaO	0.40	0.27	0.36	0.29	0.26	0.30
TiO ₂	0.38	0.27	0.29	0.38	0.26	0.27
K ₂ O	0.14	23.50	7.24	5.16	17.40	17.30
Cr ₂ O ₃	0.13	0.11	0.10	0.12	0.09	0.10
NiO	0.10	0.08	0.06	0.08	0.06	0.07
F	0.00	10.60	3.33	2.18	12.60	12.30
Total	99.78	99.75	99.45	99.79	99.69	99.45
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2.7	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6

Catalyst type: C1) prepared by impregnation the clay with a KF solution of 1 mol/L, C2) prepared by impregnation the clay with a KF solution of 0.25 mol/L, C3) prepared using clay and KF solution by cation exchange

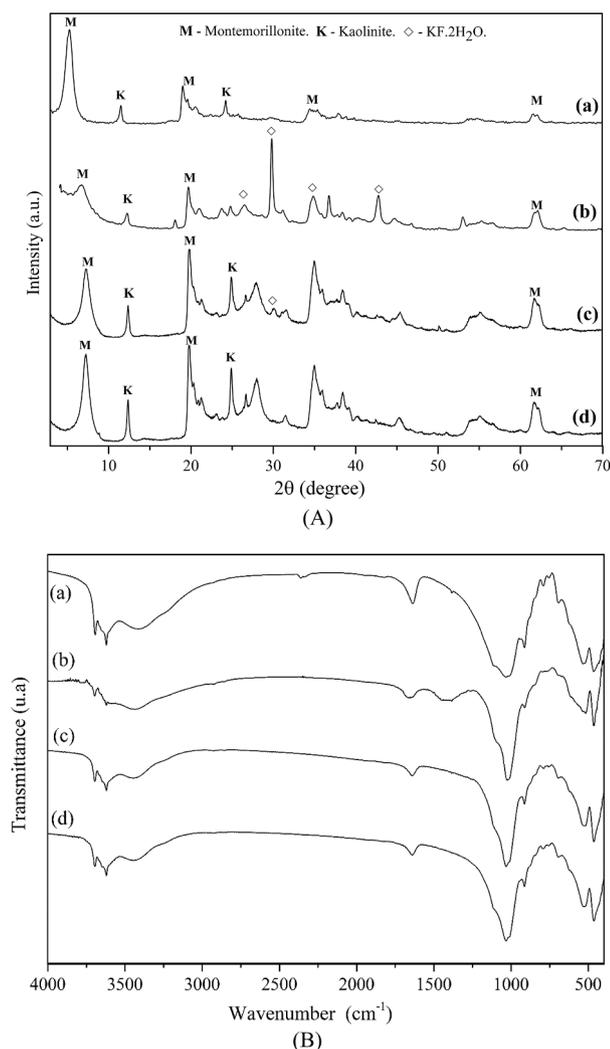


Fig. 1. A) Diffractograms of the clay and catalysts. B) Fourier transform infrared spectroscopy: a) Bentonite. b) Catalyst C1 (prepared by impregnation the clay with a KF solution of 1 mol/L), c) Catalyst C2 (prepared by impregnation the clay with a KF solution of 0.25 mol/L), d) Catalyst C3 (prepared using clay and KF solution by cation exchange).

catalysts C2 and C3, suggest the efficiency of the catalysts may be related to the high capacity of fluorine adsorption by montmorillonite and the possible formation of new crystalline phases [36]. On the edges of montmorillonite crystals, partially broken chemical bonds of the M–OH

type can be found (M = Si, Al, Mg or Fe), as a result the fluorine ions can directly replace the OH groups or be fixed in the montmorillonite interlayer by bonding with adsorbed cations [37].

The infrared spectrum of the montmorillonite and catalysts are shown in Fig. 1B. The typical vibrational bands of the M–OH bonds (M = Si, Al or Mg) of kaolinite and montmorillonite between 4000 and 3000 cm⁻¹ can be observed. The 3695 cm⁻¹ vibrational band attributed to the silanol group and the 3623 cm⁻¹ band attributed to the Mg/Al–OH stretch lose intensity in the catalyst. This suggests that there was a partial rupture of these bonds due to the interaction with the KF and the thermal activation of the catalyst.

The vibrational band at 1635 cm⁻¹ corresponds to O–H flexion and Al–OH stretching with deformation at 914 cm⁻¹ attributed to Al–OH of the internal structure of the octahedral connection. In the catalyst, the vibrational band at 914 cm⁻¹ loses intensity, possibly due to the formation of chemical bond Al–F. The absorption bands at 1115 to 1034 cm⁻¹ and 530 cm⁻¹ correspond to Si–O elongation and angular deformation, respectively [38,39].

The bands from 530 cm⁻¹ observed in the bentonite undergo deformation in the catalyst due to the presence of the Al–F bond [40]. A new band is observed in the range from 1546 to 1241 cm⁻¹ and may be related to the presence of CO₃²⁻, suggesting the formation of potassium carbonate [41].

3.3. Alkalinity measurements and catalytic activity

The change in the shade of Hammett's indicators was used to determine the range of the basic strength (H₀) of the montmorillonite and catalysts. Table 8 compares the experimental data with Hammett's indicators for experiment 1, 2, 3 and 14. Montmorillonite exhibits a coloration characteristic of a solid with high acidity (6.8 < H₀ < 3.3) and after functionalization with KF, this changes to that of a catalyst with a strong alkaline character (15.0 < H₀ < 11.0). Such a modification may be associated to the interaction with potassium with the surface of the montmorillonite and the formation of new crystalline phases.

The basic strength of the catalysts is sensitive to the reaction conditions, losing its intensity with the reaction time and temperature. The loss of basic strength is identified after 30 min, reaching intervals between 11.0 < H₀ < 9.8 at 120 °C and 140 °C. At a reaction temperature of 120 °C, the basic strength remains stable for two hours, with an increase in temperature at 140 °C and a reduction in the stability time at one hour. In all reactions, the alkalinity of the catalyst was in the range 9.8 < H₀ < 7.2.

The reduction in alkalinity by this catalyst is associated with the reduction in the potassium content of the catalyst (from 23.5% to 17.4% after the first reaction cycle and no changes after the second reaction cycle). However, there was an increase in the relative concentration of fluorine after the cycle reaction, suggesting that the reduction in alkalinity is not related to this element.

Table 8
Changes in the catalyst alkalinity with reaction time and temperature.

Experiment	1	2	8–11	3	14
Temperature (°C)	100	120	120	140	140*
Reaction time (hour)					
0	15.0 < H ₀ < 11.0	9.2 < H ₀ < 7.2			
0.5	n/a	11.0 < H ₀ < 9.8	9.2 < H ₀ < 7.2	11.0 < H ₀ < 9.8	n/a
1.0	n/a	11.0 < H ₀ < 9.8	9.2 < H ₀ < 7.2	11.0 < H ₀ < 9.8	n/a
2.0	n/a	11.0 < H ₀ < 9.8	9.2 < H ₀ < 7.2	9.2 < H ₀ < 7.2	n/a
3.0	9.2 < H ₀ < 7.2	9.2 < H ₀ < 7.2	n/a	9.2 < H ₀ < 7.2	9.2 < H ₀ < 7.2
4.0	n/a	n/a	9.2 < H ₀ < 7.2	n/a	n/a
5.0	n/a	9.2 < H ₀ < 7.2	n/a	n/a	n/a
6.0	9.2 < H ₀ < 7.2	9.2 < H ₀ < 7.2	n/a	9.2 < H ₀ < 7.2	9.2 < H ₀ < 7.2

* Second catalytic cycle using the remaining catalyst from the reaction at six hours at 140 °C with 10% catalyst. n/a: Not available.

Catalyst C2's basic strength was in the range $9.8 < H_0 < 7.2$. After transesterification, its alkalinity was reduced to $9.8 < H_0 < 7.2$, suggesting that the crystalline phases may have been altered during the reaction at 140 °C.

These results suggest that the optimal catalytic activity is related to the basic strength of the catalyst and that the reduction in the quality of the alkaline sites depends on the reaction time. The increase in temperature helps to maximize the losses in the basic strength due to the increase in the solubility of the ions with the temperature, as also observed in the studies of Celante et al. [42].

Catalyst C3 exhibits a coloration characteristic of a solid with high acidity ($6.8 < H_0 < 3.3$), which is maintained after transesterification. This suggests that ethyl transesterification of cottonseed oil can also occur when catalyzed by an acidic bentonite functionalized with KF under high temperature conditions (140 °C). Some studies also report the possibility of direct transesterification using heterogeneous acid catalysts under high temperature conditions [43–45].

4. Conclusions

The aim of the present research was to examine the production conditions of ester from the transesterification of cotton oil in a batch reaction catalyzed by clays functionalized with KF. The findings presented here provide additional evidence about the reaction conditions for ethyl transesterification of cotton oil, demonstrating that with the temperature of 120 °C, a catalyst content of 6% w/w and within three hours of reaction, it is possible to obtain a 95% conversion. The resulting apolar phase is a fuel compatible with most of the requirements for biodiesel. The second catalytic cycle shows a conversion of 89%, suggesting that the crystalline phases contained in the catalyst are responsible for the functioning of the catalyst. The catalyst synthesis method used here was direct and the results obtained demonstrate high conversion rates. The method of impregnation gave the montmorillonite an alkaline character, which led it to perform well in ethyl transesterification. The alkaline strength of the catalyst is reduced more rapidly during transesterification at 140 °C than at 120 °C. The basic strength is kept stable at an interval of $9.2 < H_0 < 7.2$ after two cycles of the transesterification reaction. A catalyst synthesized with Mg-montmorillonite and potassium fluoride is efficient for the ethyl transesterification of cotton oil.

CRedit authorship contribution statement

J.M. da Costa: Conceptualization, Data curation, Formal analysis, Investigation, Methodology, Software, Writing - original draft. **L.R.P. de Andrade Lima:** Conceptualization, Formal analysis, Investigation, Methodology, Supervision, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This research was supported by the *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* (CNPq, Brazil).

References

- [1] Ishak S, Kamari A. A review of optimum conditions of transesterification process for biodiesel production from various feedstocks. *Int J Environ Sci Technol* 2019; 16:2481–502. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02279-6>.
- [2] Tang Z-E, Lim S, Pang Y-L, Ong H-C, Lee K-T. Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renew Sust Energy Rev* 2018;92:235–53. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.056>.
- [3] Raccuia SA, Piscioneri I, Sharma N, Melilli MG. Genetic variability in *Cynara cardunculus* L. domestic and wild types for grain oil production and fatty acids composition. *Biomass Bioenergy* 2011;35(3):167–73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.047>.
- [4] Serio MD, Tesser R, Pengmei L, Santacesaria E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. *Energy Fuels* 2008;22:207–17. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00885-x>.
- [5] Boz N, Degirmenbasi N, Kalyon DM. Conversion of biomass to fuel: Transesterification of vegetable oil to biodiesel using KF loaded nano- γ - Al_2O_3 as catalyst. *Appl Catal B* 2009;89:590–6. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.01.026>.
- [6] Xu C, Liu Q. Catalytic performance and mechanism of KF-loaded catalysts for biodiesel synthesis. *Catal Sci Technol* 2011;1:1072–82. <https://doi.org/10.1039/c1cy00022e>.
- [7] Boz N, Kara M. Solid base catalyzed transesterification of canola oil. *Chem Eng Commun* 2008;196:80–92. <https://doi.org/10.1080/00986440802301438>.
- [8] dos Santos KG, Bariccatti RA, De Rossi E, Colpini LMS, Eckert CT, Dos Santos GR, et al. Activity of heterogeneous catalysts in the methyl and ethyl transesterification of soybean oil. *J Food Agric Environ* 2015;13:250–5. <https://doi.org/10.1234/4.2015.4004>.
- [9] Alves HJ, da Rocha AM, Monteiro MR, Moretti C, Cabrelon MD, Schwengber CA, et al. Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production. *Appl Clay Sci* 2014;91–92:98–104. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.004>.
- [10] Lima-Corrêa RAB, Castro CS, Damasceno AS, Assaf JM. The enhanced activity of base metal modified MgAl mixed oxides from sol-gel hydrothermal for ethylic transesterification. *Renewable Energy* 2020;146:1984–90. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.08.047>.
- [11] Bokade VV, Yadav GD. Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay (K-10). *Process Saf Environ Prot* 2007;85:372–7. <https://doi.org/10.1205/psep06073>.
- [12] Li E, Rudolph V. Transesterification of vegetable oil to biodiesel over MgO-functionalized mesoporous catalysts. *Energy Fuels* 2008;22:145–9. <https://doi.org/10.1021/ef700290u>.
- [13] Kaur N, Ali A. Biodiesel production via ethanolation of *Jatropha* oil using molybdenum impregnated calcium oxide as solid catalyst. *R Soc Chem Adv* 2015;5: 13285–95. <https://doi.org/10.1039/c4ra14786c>.
- [14] Farias AFF, Moura KF, Souza JKD, Lima RO, Nascimento JDSS, Cutrim AA, et al. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. *Fuel* 2015;160:357–65. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.102>.
- [15] Silveira EGJ, Perez VH, Reyero I, Serrano-Lotina A, Justo OR. Biodiesel production from heterogeneous catalysts based K₂CO₃ supported on extruded γ - Al_2O_3 . *Fuel* 2019;241:311–8. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.074>.
- [16] Zempulski DA, Trentini CP, Milinsk MC, Alves HJ, da Silva C. Continuous transesterification reaction of residual frying oil with pressurized ethanol using KF/clay as catalyst. *Eur J Lipid Sci Technol* 2020;122:1900315. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900315>.
- [17] Teixeira-Neto É, Teixeira-Neto AA. Modificação química de argilas: desafios científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Quim Nova* 2009;32(809–17).

- [18] Ribeiro M de F dos S, Raiher AP. Potentialities of energy generation from waste and feedstock produced by the agricultural sector in Brazil: The case of the State of Paraná. *Energy Policy* 2013; 60:208–16. [10.1016/j.enpol.2013.05.004](https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.05.004).
- [19] Mahdavi V, Monajemi A. Optimization of operational conditions for biodiesel production from cottonseed oil on CaO-MgO/Al₂O₃ solid base catalysts. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2014;45:2286–92. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.04.020>.
- [20] Kaur M, Ali A. Ethanolsis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. *Renewable Energy* 2014;63:272–9. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.09.024>.
- [21] Codex Alimentarius. Standard for named vegetable oils 2019; CXS 210-19:1–121. ASTM D6584 - 17.
- [22] ASTM, Standard test method for determination of total monoglycerides, total diglycerides, total triglycerides, and free and total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography, ASTM International, D6584 - 17, West Conshohocken, PA, 2017.
- [23] De Agrela SP, De Andrade Lima LRP, Souza RC. Thermal stability of high density polyethylene-clay nanocomposites produced by in situ solvent polymerization. *Mater Res* 2020;22. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0096>.
- [24] Kozuch S, Martin JML. “Turning over” definitions in catalytic cycles. *ACS Catal* 2012;2:2787–94. <https://doi.org/10.1021/cs3005264>.
- [25] ASTM, Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter, ASTM International, D240, West Conshohocken, PA, 2019.
- [26] ASTM, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter, ASTM International, D4052 - 18a, West Conshohocken, PA, 2018.
- [27] ASTM, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity), ASTM International, D445-19, West Conshohocken, PA, 2019.
- [28] ABNT, Biodiesel-Determination of calcium, magnesium, sodium, phosphorus and potassium content by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICPOES), ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 15553, 2019.
- [29] Yazici DT, Bilgiç C. Determining the surface acidic properties of solid catalysts by amine titration using Hammett indicators and FTIR-pyridine adsorption methods. *Surf Interface Anal* 2010;42:959–62. <https://doi.org/10.1002/sia.3474>.
- [30] Gao L, Xu B, Xiao G, Lv J. Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/hydratalcite solid catalyst. *Energy Fuels* 2008;22:3531–5. <https://doi.org/10.1021/ef800340w>.
- [31] Pinto BP, De Lyra JT, Nascimento JAC, Mota CJA. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel* 2016;168:76–80. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.052>.
- [32] Onukwuli DO, Emembolu LN, Ude CN, Aliozo SO, Menkiti MC. Optimization of biodiesel production from refined cotton seed oil and its characterization. *Egypt J Pet* 2017;26:103–10. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.02.001>.
- [33] Ranucci CR, Colpini LMS, Monteiro MR, Kothe V, Gasparrini LJ, Alves HJ. Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol. *J Environ Chem Eng* 2015;1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.023>.
- [34] Silva EA, Monteiro MR, Silva C, Teleken JG, Alves HJ. Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. *Appl Clay Sci* 2014;102:121–7. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.026>.
- [35] Algoufi YT, Akpan UG, Asif M, Hameed BH. One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over KF/sepiolite catalyst. *Appl Catal A* 2014;487: 181–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.017>.
- [36] Kau PMH, Smith DW, Binning P. Experimental sorption of fluoride by kaolinite and bentonite. *Geoderma* 1998;84:89–108. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00122-5).
- [37] Du J, Wu D, Xiao H, Li P. Adsorption of fluoride on clay minerals and their mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy. *Front Environ Sci Eng China* 2011;5:212–26. <https://doi.org/10.1007/s11783-010-0255-5>.
- [38] Ekosse G-IE. Fourier transform infrared spectrophotometry and X-ray powder diffractometry as complementary techniques in characterizing clay size fraction of kaolin. *J Appl Sci Environ Manage* 2005;9(43–8). <https://doi.org/10.4314/jasem.v9i2.17289>.
- [39] Tinti A, Tugnoli V, Bonora S, Francioso O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. *J Cent Eur Agric* 2015;16:1–22. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/16.1.1535>.
- [40] Liu Z, Wang J, Kang M, Yin N, Wang X, Tan Y, et al. Synthesis of glycerol carbonate by transesterification of glycerol and dimethyl carbonate over KF/ γ -Al₂O₃ catalyst. *J Braz Chem Soc* 2013;25:152–60. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20130281>.
- [41] Lou S, Jia L, Guo X, Wu P, Gao L, Wang J. Preparation of diethylene glycol monomethyl ether monolaurate catalyzed by active carbon supported KF/CaO. *SpringerPlus* 2015;4:686. <https://doi.org/10.1186/s40064-015-1486-5>.
- [42] Celante D, Schenkel JVD, de Castilhos F. Biodiesel production from soybean oil and dimethyl carbonate catalyzed by potassium methoxide. *Fuel* 2018;212:101–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.040>.
- [43] Sani YM, Daud WMAW, Abdul Aziz AR, Muhammad Y, Mohd W, Wan A, et al. Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review. *Appl Catal A Gen* 2014;470:140–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.052>.
- [44] Mardhiah HH, Chyuan H, Masjuki HH, Lim S, Lee HV. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;67:1225–36. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.036>.
- [45] Konwar LJ, Wärmå J, Mäki-Arvela P, Kumar N, Mikkola JP. Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. *Fuel* 2016;166:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.102>.



Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2021 005566 9

Dados do Depositante (71)

Depositante 1 de 1

Nome ou Razão Social: UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

Tipo de Pessoa: Pessoa Jurídica

CPF/CNPJ: 15180714000104

Nacionalidade: Brasileira

Qualificação Jurídica: Instituição de Ensino e Pesquisa

Endereço: Rua Augusto Viana s/n,

Cidade: Salvador

Estado: BA

CEP: 40-110060

País: Brasil

Telefone: (71)32839097

Fax: (71)32839097

Email: inova@ufba.br

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): "MÉTODO PARA PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE BIODIESEL COM CATALISADOR SÓLIDO E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DESTE CATALISADOR A BASE DE ARGILA BENTONITICA"

Resumo: O processo de produção de biodiesel pela conversão triglicérido usando argila bentonítica funcionalizada como catalisador heterogêneo inclui as etapas de (a) preparação do catalisador por uma solução contendo íons potássio e ativados termicamente; (b) manter o catalisador em contato com o triglicérido na presença de etanol ou metanol sobre agitação e aquecimento, (c) separar a fase oleosa do catalisador, recirculando o catalisador para uma nova reação e purificando a fase oleosa que será o biodiesel. Um processo de conversão de triglicérido em biodiesel, incluindo ainda as etapas de (a) que produz um catalisador de elevada alcalinidade e reatividade à transesterificação etílica ou metílica, sendo este catalisador usado na etapa (b) em reator agitado e aquecido que garanta a manutenção estável da massa de reagentes durante a transesterificação, o produto da etapa (b) será separado por processo de separação sólido/líquido e o catalisador recuperado na etapa (c) será novamente utilizado na etapa (b), a fase oleosa da (c) será o combustível e o efluente devidamente processado.



Uso de argila bentonítica funcionalizada para produção biodiesel

COSTA, J.M.¹, ANDRADE LIMA, L. R.P.²

¹Universidade Federal da Bahia (UFBA), Pós-Graduação em Engenharia Industrial,
Laboratório de Tratamento de Minérios. e-mail: jonei.costa@gmail.com

²Universidade Federal da Bahia (UFBA), Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais,
Laboratório de Tratamento de Minérios. e-mail: lelo@ufba.edu.br

RESUMO

As argilas podem ser modificadas de diversas maneiras para conferir características e propriedades específicas com alto valor agregado. Neste trabalho, uma esmectita proveniente de uma jazida baiana, foi funcionalizada com K^+ para catalisar a transesterificação de óleo de algodão com etanol e metanol. Para tanto a argila foi submetida a uma solução de 2 mol.L^{-1} de KF à 80°C e em seguida desidratada e tratada termicamente à 400°C . A argila e o catalisador foram caracterizados por DRX, FRX, FT-IR e XPS, e foi possível perceber alterações substanciais na argila que favoreceram seu uso como catalisados da referida reação. A transesterificação metílica do óleo de algodão obteve conversão superior a 90% e em condições reacionais similares a transesterificação etílica alcançou conversão máxima de 57%. A argila pode ser modificada para obter um produto de alto valor agregado como catalisador na reação de transesterificação metílica e etílica do óleo de algodão.

PALAVRAS-CHAVE: Argila, Esmectita, Catalisador, Biodiesel.

ABSTRACT

Clays can be modified in various ways to impart specific characteristics and properties with high added value. In this work, a smectite from a baiana deposit was functionalized with K^+ to catalyze the transesterification of cotton oil with ethanol and methanol. For this purpose the clay was subjected to a solution of 2 mol.L^{-1} of KF at 80°C and then dehydrated and heat treated at 400°C . The clay and the catalysts were characterized by XRD, FRX, FT-IR and XPS, and it was possible to perceive alterations in the clay that favored their use as catalysts of said reaction. The methyl transesterification of the cotton oil obtained conversion higher than 90% and under similar reaction conditions the ethyl transesterification achieved maximum conversion of 57%. The clay can be modified to obtain a high added value product as a catalyst in the methyl and ethyl transesterification reaction of the cotton oil.

KEYWORDS: Clay, Smectite, Catalyst, Biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Diversos tipos de argilomineral podem ser utilizados como catalizador heterogêneo na reação de transesterificação de óleos e gorduras para produção de biodiesel, como a caulinita, halosita, clinoptilóite, esmectita, vermiculita e mesmo zeólitas (naturais ou sintéticas), entretanto a argila montemorilonita exibem propriedades e características peculiares para esta finalidade, visto ser possível manipular facilmente suas características químicas e estruturais bem como sua abundância geológica e baixo custo (Ramos *et al.*, 2011).

O uso de catalizador heterogêneo na produção de biodiesel ainda é um desafio tecnológico, visto que as conversões do triglicerídeo em éster e a recuperação ainda são insatisfatórias. Uma dificuldade adicional ocorre quando se utiliza etanol em substituição ao metanol, devido as baixas taxas de conversão e necessidade de catalisadores e processos mais complexos e onerosos. Uma oportunidade de promover um incremento tecnológico a este setor industrial é o desenvolvimento de um catalisador heterogêneo de baixo custo que possua eficiência satisfatória na transesterificação de óleos com etanol (Liu, *et al.*, 2018; Issariyakul e Dalai, 2014)

Uma grande quantidade de compostos contendo K^+ (KF, KOH, KI, KBr, KCl e K_2CO_3) são investigados como precursores de catalisadores heterogêneos suportado em óxidos ou argilas para reação de transesterificação de óleos e gorduras com metanol, obtendo conversões superior a 90%. Os catalisadores estruturados com fluoreto de potássio apresentou resultados bastante satisfatórios em estudos de transesterificação de óleos vegetais com metanol, entretanto, as reações utilizando etanol ainda não exibem resultados satisfatórios (Gómez, *et al.*, 2013; Ishak e Kamari, 2019; Li e Jiang, 2018; Roschat *et al.*, 2016).

Este estudo teve como objetivo avaliar a eficiência de uma argila montemorilonita proveniente da região de Vitória da Conquista-Ba da mina da Companhia Brasileira de Bentonita, funcionalizada por fluoreto de potássio para catalisar uma reação de transesterificação de óleo de algodão com etanol e metanol.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho uma argila denominada de “verde dura” foi seca em estufa à 60°C por 48 h e em seguida pulverizada até ser 100 % passante em 0,075 mm. Para síntese do catalisador foram utilizados KF fornecido pela Labsynth (99,00 %). Para reação de transesterificação foram utilizados óleos algodão comerciais da ICOFORT Agroindustrial LTDA, álcool etílico PA (95 %); álcool metílico PA (95 %) e água deionizada (< 1 $\mu S/cm$).

Para a síntese do catalisador foi utilizada uma solução à 2 mol.L⁻¹ de KF, formando uma dispersão aquosa de 10 % em massa à 80°C por 120 min com agitação e refluxo. A solução com argila foi desidratada 100°C por 12 h em seguida foram secas à 60°C e pulverizada (< 147 μm), sendo posteriormente tratada a 400°C por 3 h. Os catalisadores foram mantidos em estufa até a realização dos ensaios e caracterização.

A transesterificação do óleo de algodão com etanol e metanol foram realizadas com catalisador na forma de pó fino (< 147 μm) em reator com agitação e refluxo à 70°C por 2 h. A razão molar (álcool/óleo) variou entre 10:1 e 15:1. A concentração de catalisador foi de 5 e 20 %, em relação à massa de óleo. Um ensaio foi realizado com álcool metílico a razão molar de 10:1, concentração de catalisador de 20% em reator com agitação e refluxo à 70°C por 2 h.

As amostras foram lavadas com água deionizada em funil de decantação e a fase oleosa foi centrifugada a 6 mil RPM por 10 min e em seguida seca a 100°C por 6 h.

2.1 CARACTERIZAÇÃO

A difração de raios-x (DRX) foi realizada com catodo de cobre, utilizando 40 kv e 30 mA, com passo de 2°/min entre 1,4° à 80° (2 Theta) com fenda de 0,2 mm. As análises por infravermelho (IV) foram realizadas utilizando um equipamento da Jasco modelo Jaso-4100, por técnica de pastilha prensada de KBr com resolução de 2 cm⁻¹ entre 400 e 4000 cm⁻¹. Análise química por fluorescência de raios-x (FRX) utilizou um equipamento Bruker modelo S2 Ranger por técnica do pó prensado.

As análises por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas em um espectrômetro SPECS Phoibos 100 1D com fonte de Al K α (1486,6 eV) não-monocromatizada a uma potência de 126 W. Foram registrados os espectros gerais com “pass energy” de 40 eV e os espectros em alta resolução com “pass energy” de 20 eV nas regiões do Mg_{1s}, Fe_{2p}, O_{1s}, C_{1s}, Si_{2p}, S_{2p} e Al_{2p}. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C_{1s} a 284,8 eV correspondente ao C-C e C-H de contaminação.

A área superficial BET utilizou um equipamento da NOVA Instruments. As amostras foram submetidas a pré-tratamento a vácuo com rampa de aquecimento composto por três estágios, o primeiro estágio a 100°C por 15 min, o segundo a 200°C por 15 min e o terceiro a 350°C por 30 min. Foi utilizado nitrogênio como adsorvente.

A avaliação da reação de transesterificação foi realizada por cromatográfica gasosa seguindo a metodologia prevista na ASTM D6584.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da argila e catalisador

Os resultados da FRX para argila indicam que a composição química dos elementos majoritários é compatível com a posição química teórica da argila bentonita, como apresentada na Tab.1.

Tabela 1. Composição química da argila por FRX.

Elementos	Composição (%)
SiO ₂	62,6%
Al ₂ O ₃	20,5%
Fe ₂ O ₃	10,2%
MgO	4,8%
TiO ₂	0,44%
CaO	0,36%
BaO	0,23%
Cr ₂ O ₃	0,15%
K ₂ O	0,12%
NiO	0,11%

A composição química da argila é predominantemente de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e MgO, elementos constituintes da estrutura cristalina, os elementos minoritários são tipicamente cátions trocáveis do espaçamento basal.

A argila estudada é predominantemente uma esmectita magnesianas com espaçamento basal de 14 Å (2-theta igual 6,2°), sendo observados outros minerais como o quartzo e caulinita, exibidos na Fig. 1-A. No difratograma do catalisador, são observados os mesmos minerais constituintes da argila, entretanto também são observados o fluoreto de potássio hidratado e carbonato de potássio, como exibidos na Fig.1-B.

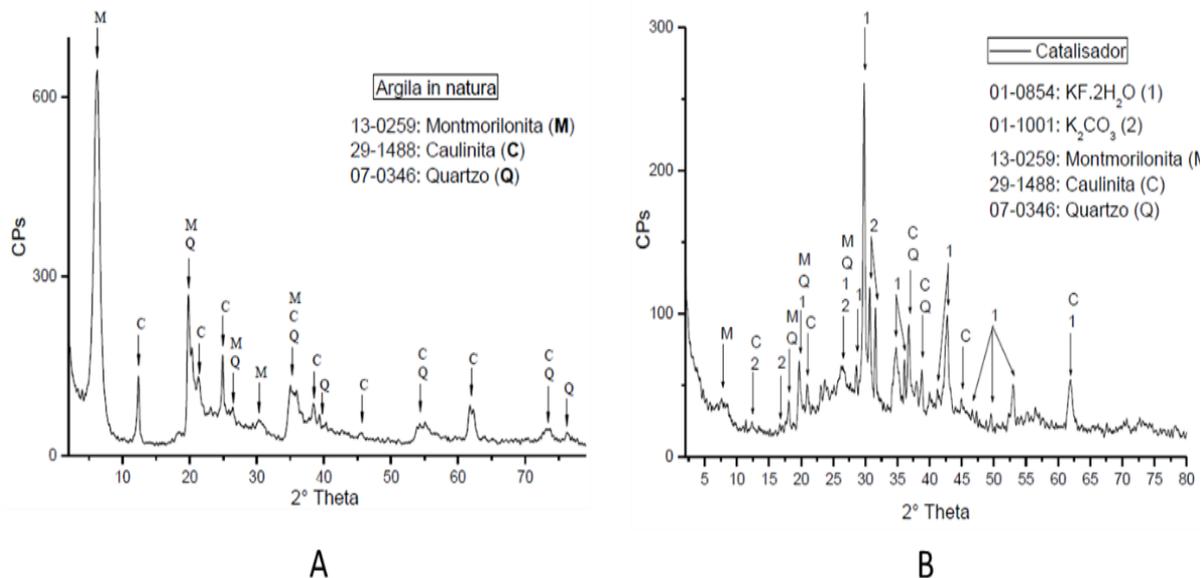


Figura 1. Difratograma. A: montmorilonita *in natura*. B: catalisador.

A espectroscopia de infravermelho, exibido na Fig. 2, as bandas espectrais da caulinita e da esmectita são observadas, confirmando as observações do DRX. O XPS determinou a composição química superficial bem como a interação entre as principais ligações químicas de superfície, exibidos na Fig.3. A composição química de superfície obtida com XPS indica que na argila foram observados O (55,99%), Si (21,76%), C (11,08%), Al (9,71%), Fe (0,83%) e Mg (0,63%) e no catalisador foram observados O (27,84%), Si (10,73%), C (15,56%), Al (3,60%), F (14,46%) e K (27,81%). A energia de blindagem confirma que a presença de magnésio na argila está associada à estrutura cristalina da argila e ausência deste no catalisador indica que a estrutura da argila foi parcialmente modificada devido ao processo de síntese do catalisador.

A redução na concentração observada por XPS de oxigênio, sílica e alumínio e a degeneração do pico em 2-theta igual 6,2° do DRX do catalisador, exibidos na Fig.2-B, e a drástica redução na área superficial (BET) do catalisador (6,55 m²/g) em relação a da argila *in natura* (48,33 m²/g), sugerem uma degeneração parcial da argila, devido ao processo de tratamento térmico e por possível substituição isomórfica do oxigênio por flúor na estrutura do alumino silicato ainda presente. O incremento na concentração de carbono observado na superfície do catalisado está relacionada a presença de carbonatos, como indicado pelo DRX.

As bandas vibracionais em infravermelho características das ligações dos alumino-silicatos, como as ligações O-H, Al-Al-OH, Si-OH, Al-OH, Si-O-Si e Si-O-Al, estão degeneradas, o que indica ruptura parcial das ligações da estrutura cristalina da argila, como também é sugerido pela quantificação de elementos químicos de superfície obtidos pelo XPS e resultados de DRX. Com os espectros de alta resolução do XPS, mostrado na Figura 3, é possível perceber uma redução na quantidade de ligações Si-O devido à redução na intensidade da energia de blindagem e seu deslocamento de 102 eV na argila para 104 eV no catalisador, um comportamento similar é observado nas ligações Si-OH com deslocamento de 531 eV na argila para 533 eV no catalisador (Schroeder, 1992).

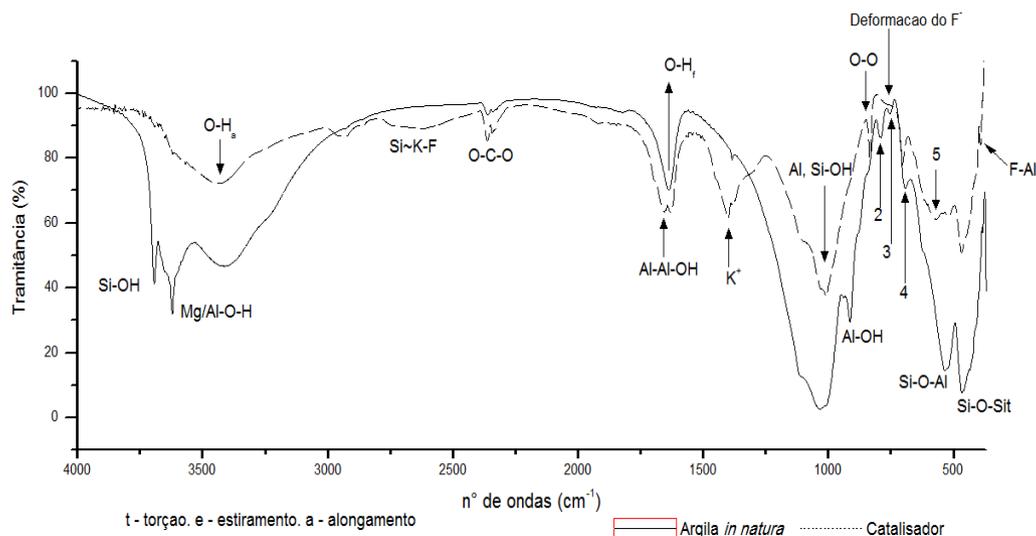


Figura 2. Espectro de infravermelho da argila e do catalisador.

Pela análise da DRX não é possível identificar estruturas cristalinas proveniente da interação do KF com o alumino-silicato, entretanto tais interações são perceptíveis pelas identificação das bandas vibracionais em infravermelho da ligações Si~K-F, as quais são atribuída a 2990 e 2770 cm^{-1} , bem como pela ligação do F-Si e F-Al observadas em 703 cm^{-1} e 390 cm^{-1} , respectivamente. Os picos de XPS colaboram para tal observação onde são observados os deslocamentos dos picos Al-O de 74 eV na argila para 76 eV no catalisador com redução da intensidade bem como a presença do pico característico atribuída a ligação Al-F. As ligações de F-K, F-Si e F-Mg são sobreposto em 685 eV presente no catalisador (Wittberg e Wang, 1999).

A presença de Fe e Mg na esmectita é identificada com as bandas de Fe-O-H (2), Al-Mg-OH e Fe-Mg (5) e não são observados no catalisador. A estrutura tetraédrica interna é identificada por Al-O-Si (3) e Si-O (4) as quais estão degeneradas no catalisador. A banda de absorção do C-O esta mais acentuado no catalisador refere-se a adsorção de CO_2 pelo K^+ , com formação de K_2CO_3 , como também identificado no DRX (Maina, *et al*, 2015; Mariani, *et al*, 2013).

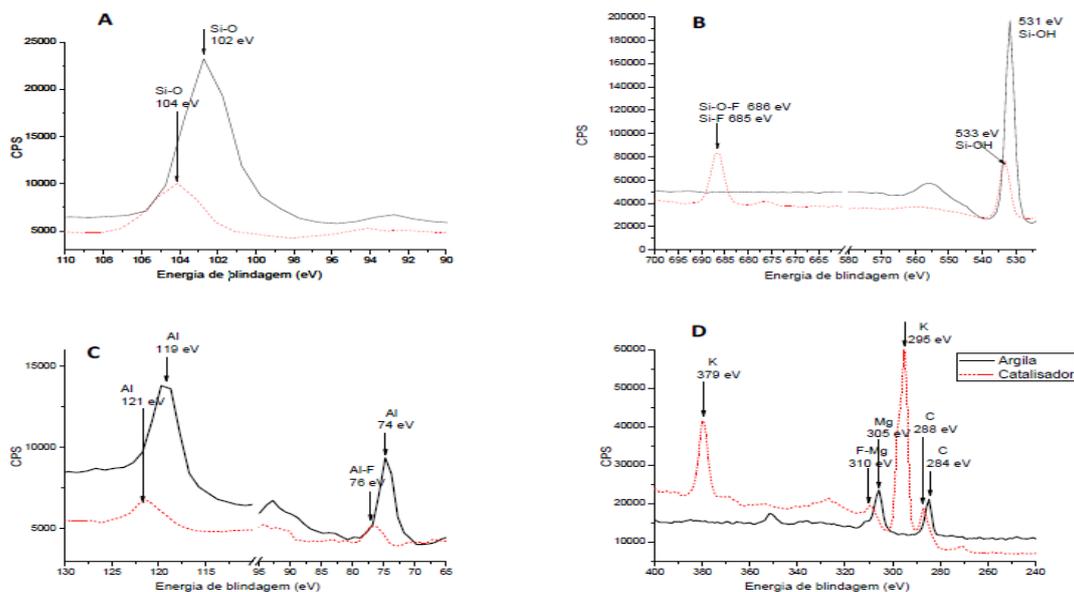


Figura 3. Espectros de XPS da argila e do catalisador.

3.1 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A transesterificação metílica do óleo de algodão catalisada pela esmectita de uma jazida baiana e funcionalizada por K^+ é compatível com as informações prevista em literatura, chegando a 93% de conversão do triglicerídeo a éster. Uma avaliação dos reacionais do mesmo catalisado para transesterificação etílica pode ser visualizada na Fig. 4.

Apenas a argila não é capaz catalisar a reação de transesterificação do óleo de algodão, entretanto, na presença do catalisador foi possível obter até 43% de conversão de triglicerídeo à éster. A razão molar álcool/óleo estequiométrica para referida reação é da ordem de 5:1, todavia, para garantir a equilíbrio favorável à formação de éster, normalmente é adicionado quantidade superiores de álcool, então o experimento com adição de 15:1 de etanol mostrou ser suficiente para melhorar a taxa de conversão, chegando a 56%.

O incremento na concentração de catalisador também é decisivo para alcançar resultados mais satisfatório, com a redução na concentração de catalisador para 5% em massa de óleo, foi observado uma redução drástica na taxa de conversão, saindo de 43 para 0%.

O tempo de reação também foi avaliado, o incremento na taxa de conversão devido ao aumento no tempo de reação de 2 para 6 h foi pouco promissor, visto que apenas proporcionou taxa de conversão de 57%.

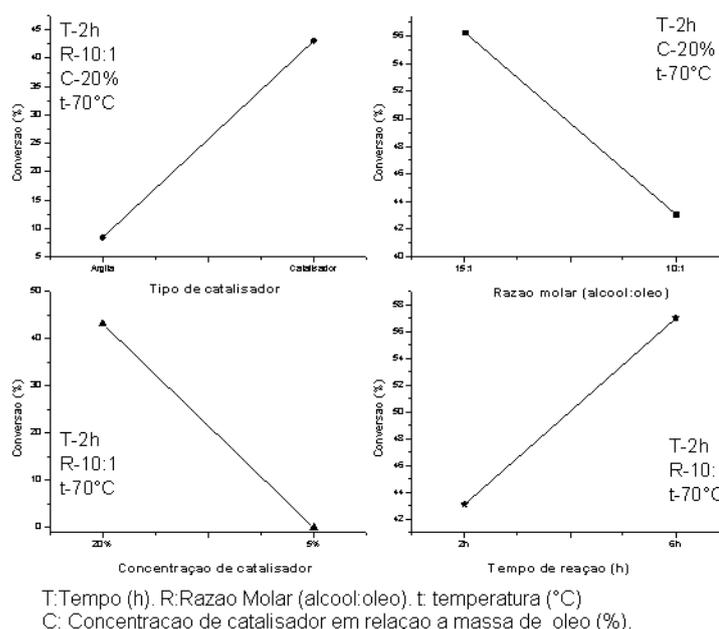


Figura 4: Taxa de conversão de triglicerídeo a éster para transesterificação etílica.

4. CONCLUSÕES

A funcionalização com tratamento térmico da esmectita por fluoreto de potássio, promove modificações substanciais na estrutura cristalina do mineral, como substituição isomórfica de elementos e degradação parcial do cristal, bem como deposição de do próprio percurso sobre o mineral. Tais modificações são decorrentes da interação do F^- e K^+ com os cátions trocáveis do espaço basal, da interação da sílica com o F^- da camada tetraédrica e da interação do F^- com o alumínio da camada octaédrica.

A transesterificação do óleo de algodão por argila funcionalizada por K^+ é possível, entretanto para reação com etanol as taxas de conversão ainda são baixa se comparadas com a reação com metanol (93%).

5. AGRADECIMENTOS

Costa, J. M agrade ao CNPQ pelo bolsa de estudos e aos Laboratório de Caracterização de Materiais do Instituto de Educação, Ciências e Tecnologia da Bahia, Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos do Instituto de Física e Laboratório de Física Nuclear Aplicada, ambos da Universidade Federal da Bahia.

6. REFERÊNCIAS

RODRIGUEZ R, Del ROVERI C. Análise do comportamento das rochas alcalinas do planalto de poços de caldas. *tecnologia dos minerais* 2011; 8(8);90–6.

GÓMEZ, J. M.; ROMERO, M. D.; CALLEJO, V. Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. *Catalysis today*. 2013, 218–219, 143–147.

ISHAK, S.; KAMARI, A. A review of optimum conditions of transesterification process for biodiesel production from various feedstocks. *International journal of environmental science and technology*. 2019. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02279-6>.

ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A. K. Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2014, 31, 446–471.

LI, Y.; JIANG, Y. Preparation of a palygorskite supported KF/CaO catalyst and its application for biodiesel production via transesterificatio. *The royal society of chemistry*. 2018, 8, 16013–16018.

LIU, J.; YUN, Z.; GUI, X. Ce / kaolin clay as an active catalyst for fatty acid methyl esters production from cottonseed oil in a new integrated apparatus. 2018, 35 (01), 147–154.

MAINA, E. W.; WANYIKA, H. J.; GACANJA, A. N. Instrumental characterization of montmorillonite clay by ft-ir and xrd from j.k.u.a.t farm, in the republic of kenya. *Chemistry and materials research*. 2015, 7 (10), 43–49.

MARIANI, F. Q.; VILLALBA, J. C.; ANAISSI, F. J. Caracterização estrutural de argilas utilizando drx com luz síncrotron, mev, ftir e tg-dtg-dta. *Orbital - the electronic journal of chemistry*. 2013, 5 (4), 249–256.

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Rev. Virtual Química*, 2011, 3 (5), 385–405.

ROCHAT, W.; SIRITANON, T.; YOOSUK, B.; PROMARAK, V. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived cao as a low-cost basic heterogeneous catalyst. *Energy conversion and management*. 2016, 108, 459–467.

SCHROEDER, P. Far-infrared study of the interlayer torsional-vibrational mode of mixed- layer illite/smectites. *Clays and clay minerals*, v. 40, p. 81–92, 1992.

WITTEBERG, T. N.; WANG, P. SEN. Xps study of the dehydration of clay and kaolin powders. *Surface and interface analysis*, v. 27, n. 10, p. 936–940, 1999.

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA

CEP: 40.210-630

Telefone: (71) 3283-9800

E-mail: pei@ufba.br

Home page: <http://www.pei.ufba.br>

