


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

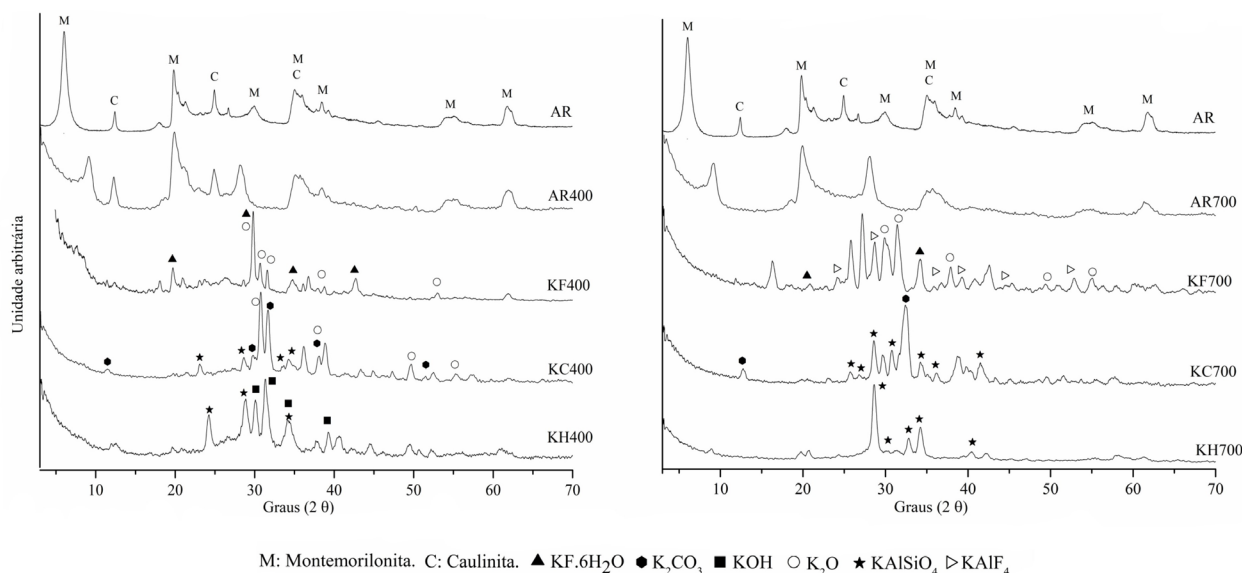


Figura 1. Padrões de difração da argila *in natura* (AR) e da argila funcionalizada a 400 °C (AR400, KF400, HC400 e AH400) e 700 °C (AR700, KF700, HC700 e AH700).

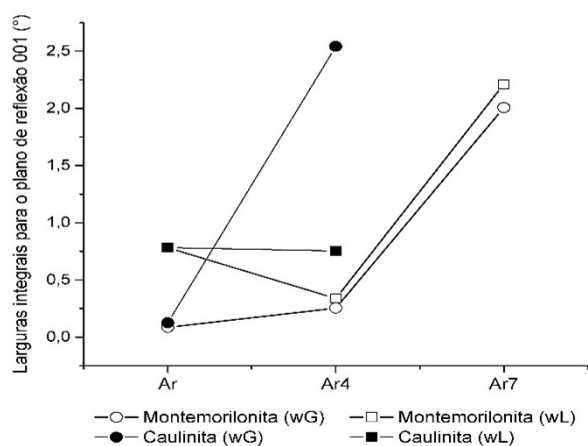


Figura 2. Valores da largura do pico característico d (001) da montmorillonita e caulinita.

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 montmorillonita. 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 montmorillonita [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 montmorillonita 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

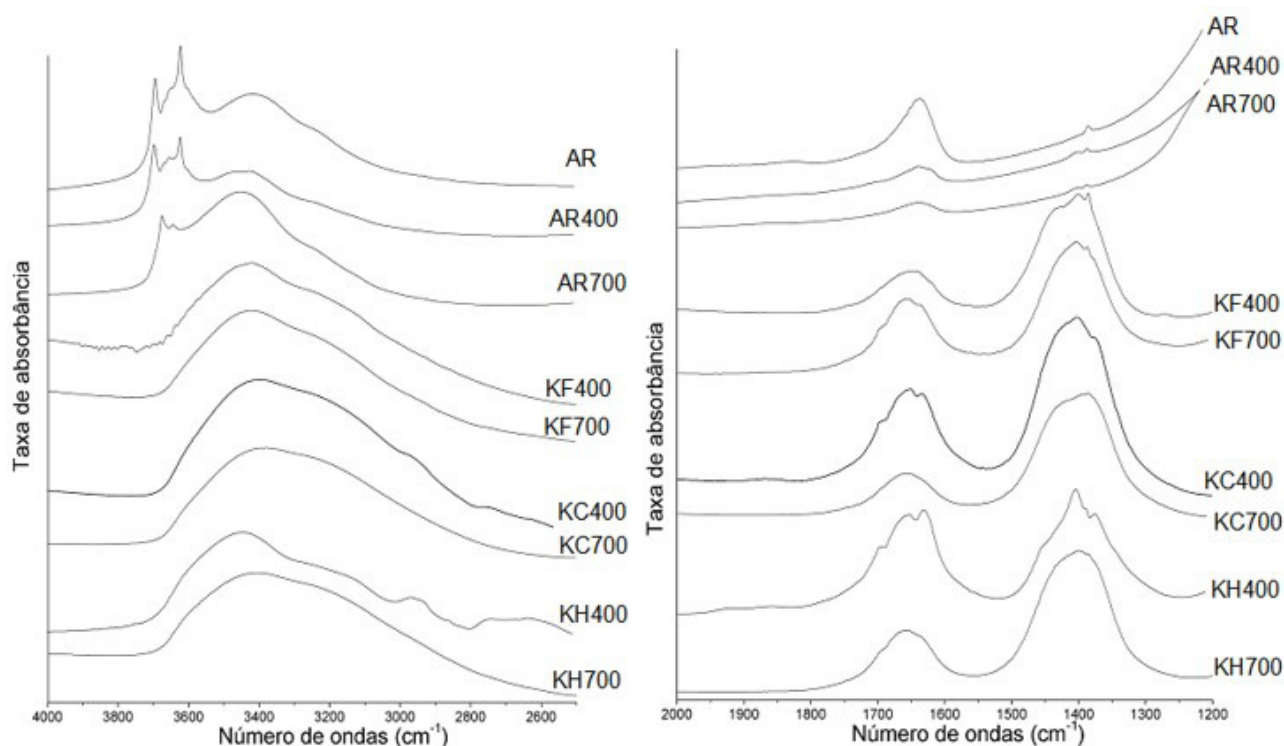


Figura 3. Espectros de infravermelho da argila e catalisadores.

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

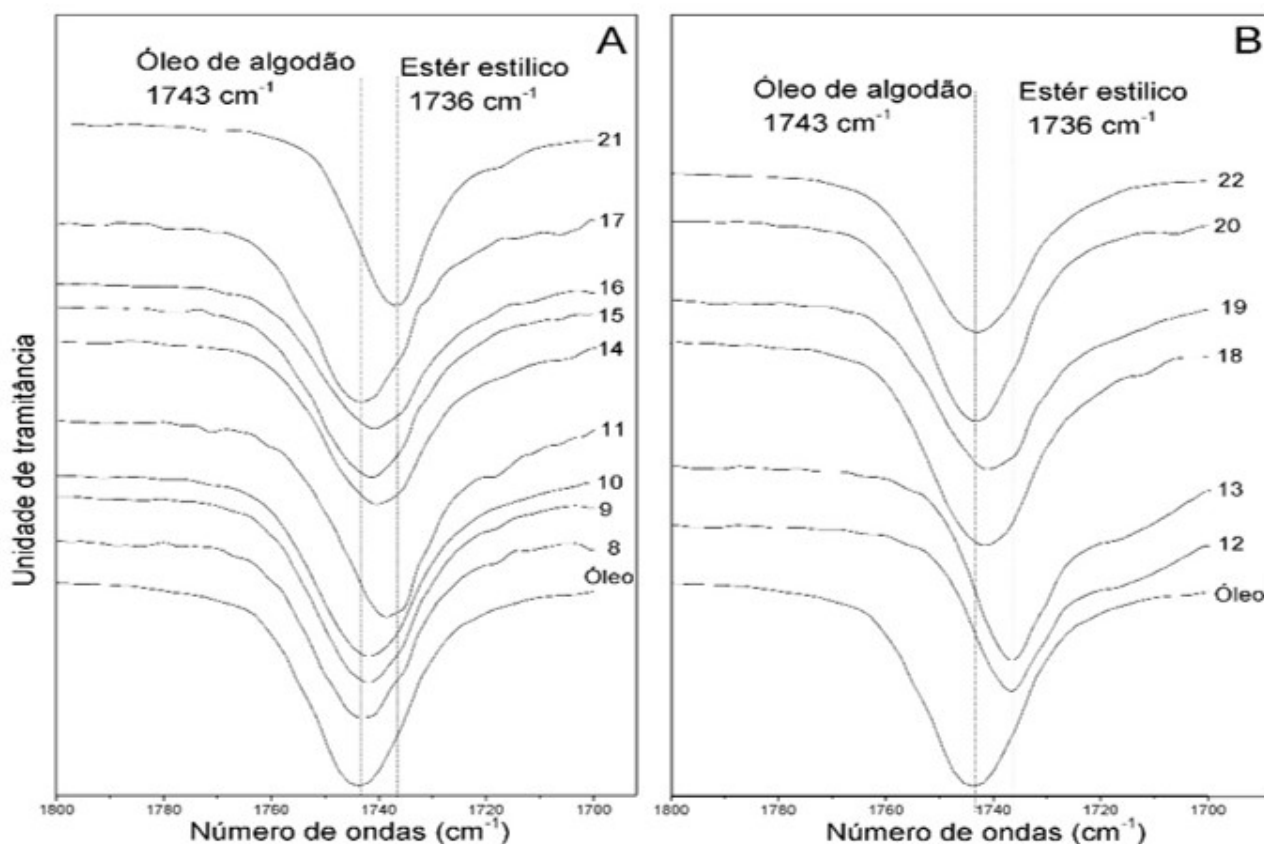


Figura 4. Espectros de infravermelho do óleo de algodão e dos óleos transesterificados com etanol. (A) catalisadores sintetizados a 400 °C ; (B) catalisadores sintetizados a 700 °C .

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