



USO DE ARGILA BENTONITICA FUNCIONALIZADA PARA PRODUÇÃO BIODIESEL

COSTA, J.M.¹, DE 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 de alto valor agregado. Neste trabalho, uma bentonita proveniente da Companhia Brasileira de Bentonita (BA), foi funcionalizada como catalisador para transesterificação de óleo de algodão com etanol ou metanol. Para tanto, foi realizada a deposição utilizando 10% em massa de argila dispersa em uma solução de 2 mol/L de KF, a qual foi mantida à 80°C e em seguida desidratada e aquecida a 400°C por 3 h. A argila e o catalisador foram caracterizados por DRX, FRX, BET e FT-IR. Foi identificada alterações substâncias na argila que favoreceram seu uso como catalisador. A transesterificação metílica do óleo de algodão obteve conversão de 93% e a transesterificação etílica alcançou conversão de 59%.

PALAVRAS-CHAVE: Argila, Esmeclita, Catalisador, Biodiesel.

ABSTRACT

The clays can be modified it's variety of ways to give specific high added value characteristics and properties. In this work, a bentonite from the Companhia Brasileira de Bentonita (BA) was functionalized as a catalyst for transesterification of cottonseed oil with ethanol or methanol. For this purpose, impregnation was performed using 10% by mass of dispersed clay in a 2 mol/L of KF solution, which was kept at 80°C and then dehydrated and heated at 400°C for 3 h. The clay and catalyst were characterized by XRD, XRF, BET and FT-IR. Substances were identified in the clay that favored its use as a catalyst. Methyl transesterification of cotton oil achieved 93% conversion and ethyl transesterification achieved 59% conversion.

KEYWORDS: Clay, Smectite, Catalyst, Biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Diversos tipos de argilominerais podem ser utilizados como catalisador heterogêneo na reação de transesterificação de óleos e gorduras para produção de biodiesel. Por exemplo, a montemorilonita que exibe propriedades e características adequadas para esta finalidade, visto ser possível manipular facilmente suas características químicas e estruturais, além disto possui baixo custo e é encontrada facilmente em todo o território brasileiro (LI; JIANG, 2018; RAMOS *et al.*, 2011).

O uso de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel ainda é um desafio, visto que a conversão do óleo à biodiesel são baixas. 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, sendo esta uma oportunidade de investigação (Liu, *et al.*, 2018).

Alguns sais de potássio (KF, KOH, KI, KBr, KCl e K_2CO_3) vem sendo investigados como precursores de catalisadores heterogêneos para reação de transesterificação de óleos e gorduras com metanol. Para as reações conduzidas com metanol são observadas conversões superiores a 95% com elevado rendimento (Ishak e Kamari, 2019; Li e Jiang, 2018; Gómez, *et al.*, 2013).

O uso de fluoreto de potássio como precursor de catalisadores heterogêneos dedicados a transesterificação metílica produção de biodiesel é fontes de alguns estudos. O KF é normalmente suportado em óxidos (ZnO, CaO e Al_2O_3) e minerais (esmectita, halloysite e caulinita) e submetidas a tratamento térmico com temperaturas que variam entre 200 à 600°C. Para produção de biodiesel metílico com óleo de soja é alcançado até 99% de conversão, com temperatura de reação de até 70°C, razão álcool:óleo de 8:1 e até 8% de catalisador. Entretanto; para transesterificação de óleos e gordura com etanol catalisada por argilas funcionalizada por KF, ainda é necessário investigação (Li e Jiang, 2018; Silva *et al.*, 2014; Alves *et al.*, 2014; Boz *et al.*, 2013; Gao *et al.*, 2008; Xie e Huang, 2006)

O óleo de algodão tem sido a terceira matéria prima mais usada para produção de biodiesel. A Bahia se destaca como o segundo maior produtor de algodão do Brasil e o principal produtor de biodiesel do Nordeste. Embora a transesterificação de óleo de algodão com metanol via catalise heterógena já tenha recebido alguma atenção, estudos que utilizem etanol não foram realizados (Ishak e Kamari, 2019; Liu, *et al.*, 2018; Lingfeng *et al.*, 2007).

Este estudo tem como objetivo avaliar a aplicação de uma argila bentonita (Companhia Brasileira de Bentonita (CBB)- Vitória da Conquista (BA)), funcionalizada por fluoreto de potássio para catalisar uma reação de transesterificação de óleo de algodão com etanol e com metanol.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho a argila da CBB, denominada de “verde dura” foi seca em estufa à 60°C por 48 h e em seguida pulverizada até ser a 100 % passante em 75 μ m. Para síntese do catalisador foi usado KF fornecido pela Labsynth (99,00 %). Para reação de transesterificação foi usado óleos de algodão comercial (ICOFORT Agroindustrial LTDA), álcool etílico PA (95 %); álcool metílico PA (98 %) e água deionizada (< 1 μ S/cm).

Para a síntese do catalisador foi utilizada a técnica de deposição (Boz *et al.*, 2013). Inicialmente foi obtida uma dispersão aquosa com 10% em massa de argila em solução de

fluoreto de potássio à 2 mol/L. Esta dispersão foi mantida em balão de fundo redondo imerso em banho de glicerina à 80°C por 2 h com agitação e refluxo. Em seguida a dispersão de argila foi conduzida a um rotoevaporador com banho de glicerina à 100°C por 12h, para desidratada a argila de maneira a manter a homogeneidade da distribuição de fluoreto de potássio. A pasta formada na desidratação foi conduzida a estufa e mantida por 24 h à 60°C para secagem, após seca a argila foi pulverizada e classificada em peneira de 147 µm. A argila impregnada por KF foi então aquecida à 400°C por 3 h, sendo resfriada lentamente dentro da própria estufa por 12 h. O catalisador foi então pulverizado e classificado em peneira de 147 µm e mantido dentro da estufa à 60°C até a caracterização e reação de transesterificação.

Para determinar a composição química da argila, foi realizada análise por fluorescência de raios-x (FRX) utilizou um equipamento Bruker modelo S2 Ranger com pó prensado em ácido esteárico. Para identificação dos minerais constituintes da argila e das alterações estruturais ocorridas no catalisador foi feito a difração de raios-X (DRX) com um difratômetro da Shimadzu modelo XRD-7000, utilizando catodo de cobre (40 kv e 30 mA) com passo de 2°/min entre 1,4° à 90° (2 Theta) com fenda de 0,2 mm. As análises por infravermelho (IV) foi utilizada para determinar as interações entre a argila e o fluoreto de potássio, para tanto foi usando um Jaso-4100, com pastilha prensada de KBr com leituras entre 400 e 4000 cm⁻¹ (±2 cm⁻¹).

A área superficial BET foi utilizada para determinar a área catalítica disponível e colaborar com a interpretação do DRX, para tanto foi utilizando um BET da Quantachrome Instruments. As amostras foram submetidas a pré-tratamento a vácuo com rampa de aquecimento a até 350°C e foi utilizado nitrogênio como adsorvente.

A transesterificação do óleo de algodão com etanol e com metanol foram realizadas com catalisador na forma de pó fino em balão de fundo redondo imerso em banho de glicerina à 70°C com agitação e refluxo utilizando um condensador de bolas resfriado. As condições experimentais podem ser visualizadas na Tab.1. Após a transesterificação, as amostras foram lavadas com água deionizada utilizando um funil de decantação, a fase oleosa remanescente foi centrifugada a 6 mil RPM por 10 min e em seguida seca a 100°C por 6 h.

Tabela 1. Condições experimentais.

Experimentos	Álcool	Razão molar (Álcool :óleo)	Catalisador	Concentração de catalisador (%)	Tempo de reação (h)	Temperatura (°C)
A1	Etanol	10:1	Argila <i>in natura</i>	20	2	70
A2	Etanol	10:1	Argila +KF	5	2	70
A3	Etanol	10:1	Argila +KF	20	6	70
A4	Etanol	15:1	Argila +KF	20	2	70
A5	Metanol	10:1	Argila +KF	20	2	70
A6	Etanol	10:1	Argila +KF	20	2	70

A conversão das reações transesterificação foram estimadas por cromatográfica gasosa orientada pela metodologia prevista na ASTM D6584 (ASTM D6584, 2011).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da argila e do catalisador

Os resultados da FRX para argila são apresentados na Tab.2. Pode ser percebido que a composição química é predominantemente de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ e MgO, elementos

constituintes da estrutura cristalina, os elementos minoritários como Ti, Ca, Ba, Cr, K e Ni, são tipicamente cátions trocáveis do espaçamento basal, o que é compatível com a composição de outras argilas magnesianas.

Tabela 2. Composição química da argila por FRX.

Elementos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	BaO	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	NiO	Outros
Composição (%)	62,6	20,5	10,2	4,8	0,44	0,4	0,2	0,15	0,1	0,1	0,49

O difratograma da argila *in natura* é observado na Fig. 1. Pode ser constatado que a argila é predominantemente uma montemorilonita magnesianas com espaçamento basal de 14 Å (2-theta igual 6,2°), sendo observados outros minerais como o quartzo e caulinita.

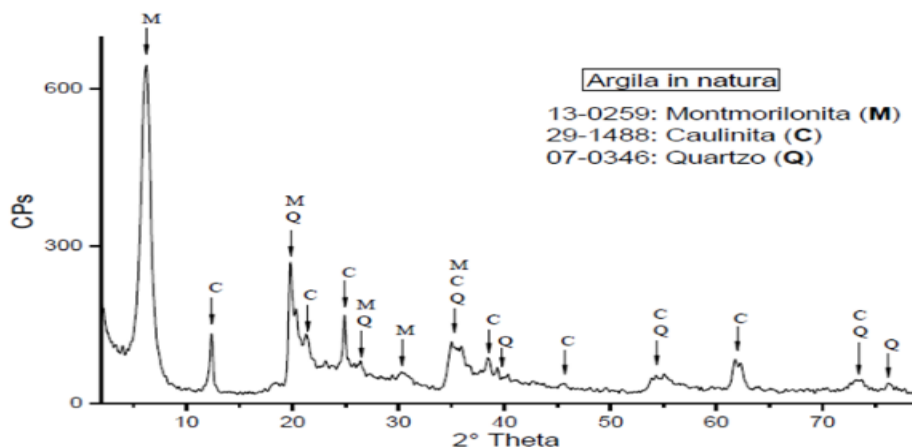


Figura 1. Difratograma da argila *in natura*.

O difratograma do catalisador é observado na Fig.2. São observados os mesmos minerais constituintes da argila. São observados o fluoreto de potássio hidratado e possivelmente carbonato de potássio.

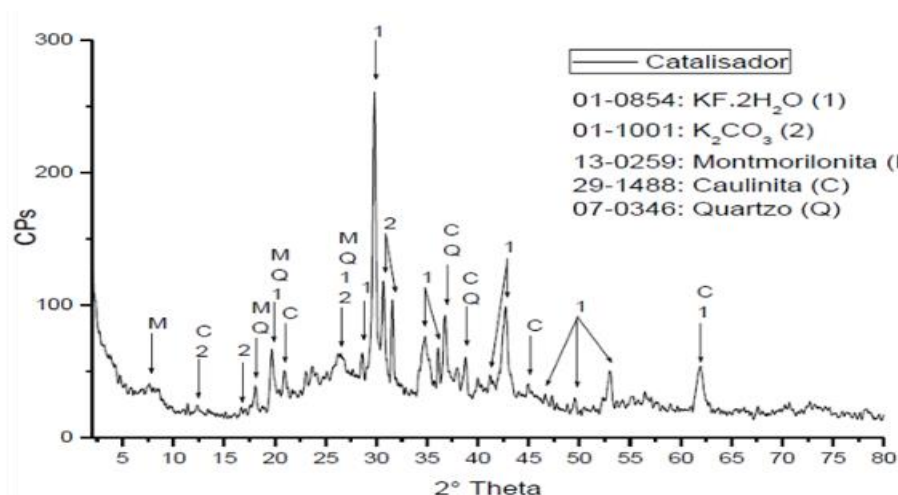


Figura 2. Difratograma do catalisador.

A área superficial BET na argila foi de 48,33m²/g e no catalisador foi de 6,55 m²/g. Esta redução na área superficial sugerem uma degeneração parcial da argila devido ao processo de aquecimento à 400°C, a qual é confirmada pela degeneração do pico característico da montemorilonita (2θ igual 6,2°) como observado no difratograma do catalisador, exibido na Fig.2.

Na espectroscopia de infravermelho (IV), exibido na Fig. 3, são observadas as bandas espectrais da caulinita e da montemorilonita, confirmando as observações do DRX. As bandas vibracionais em IV 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.

As interações do fluoreto de potássio com a argila podem ser perceptíveis pela identificação das bandas vibracionais em IV das ligações Si~K-F, as quais são atribuídas 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. A presença de Fe e Mg na montemorilonita é identificada com as bandas de Fe-O-H (2), Al-Mg-OH e Fe-Mg (5) e não são observadas no catalisador. A estrutura tetraédrica interna é identificada por Al-O-Si (3) e Si-O (4) as quais estão degeneradas no catalisador devido ao aquecimento. A banda de absorção do C-O está mais acentuado no catalisador e pode ter relação com a adsorção de CO_2 pelo K^+ , com formação de K_2CO_3 , como também identificado no DRX (Maina, et al, 2015).

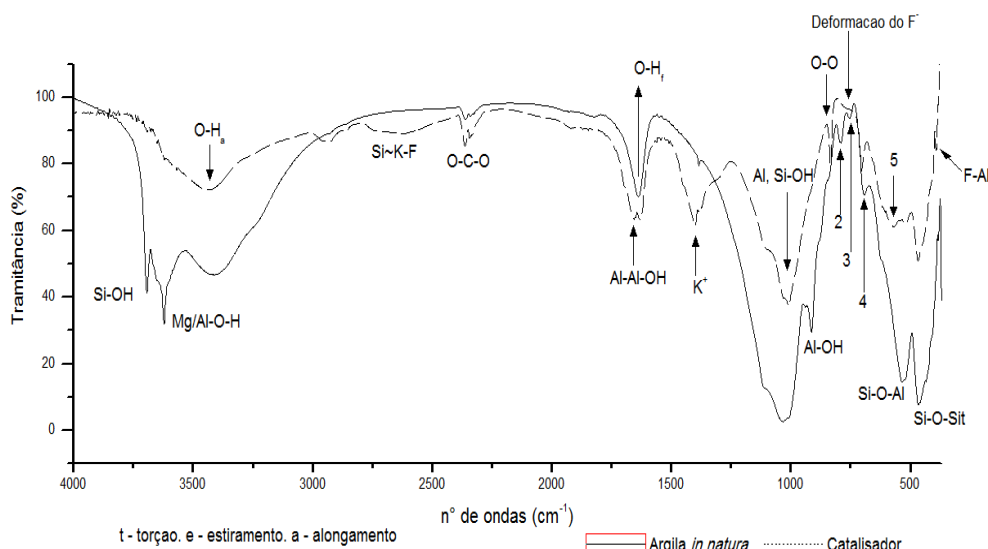


Figura 3. Espectro de infravermelho da argila e do catalisador.

3.1 Produção de éster por óleo de algodão

Os resultados da transesterificação do óleo de algodão são observados na Tab.3., sendo possível identificar as concentrações de monoleína, dioleína, trioleína, glicerina ligada e a conversão de óleo a éster. A elevada concentração de glicerina ligada e trioleína, indicam uma baixa conversão.

A transesterificação metílica apresentou conversão de 93%, resultado compatível com dados de literatura que indicam ser possível obter altas conversões com catalisador sintetizado por KF (SILVA *et al.*, 2014).

Tabela 3. Resultados na reação de transesterificação do óleo de algodão.

Experimentos	Monoleína (%)	Dioleína (%)	Trioleína (%)	Glicerina ligada (%)	Conversão (%)
A1	1,2	5,0	78,5	9,0	8
A2	4,14	19,64	91,07	14,0	0
A3	5,7	10,9	12,2	4,0	59
A4	5,7	10,7	13,1	4,0	56
A5	1,43	1,5	1,5	1,0	93
A6	5,8	10,6	17,0	6,0	46
Óleo de algodão	1,0	2,0	97,0	11,0	*

Uma avaliação das condições reacionais utilizando o mesmo catalisado para transesterificação etílica pode ser sumarizada na Fig. 4. Os resultados sugerem ser possível obter conversão de até 59% com tempo de reação de seis horas e em condições reacionais brandas. Resultados de outras investigações indicam que a transesterificação por rota etílica com catalisador heterogêneo deve ser pouco promissora, entretanto, o presente trabalho indica um caminho a ser continuamente investigado (ISHAK; KAMARI, 2019; MARDHIAH *et al.*, 2017).

Apenas utilizando a montemorilonita como catalisador da reação, não foi possível obter conversão do óleo a biodiesel, entretanto, na presença do catalisador foi possível obter conversão, sugerindo a relevância do tratamento da montemorilonita por KF. Os resultados da caracterização indicam a presença de K^+ e F^- bem como um incremento nas ligações OH^- devido à desestruturação parcial da argila decorrente do tratamento térmico, o que pode proporcionar sítios básicos favoráveis a transesterificação.

A concentração de catalisador na reação contribui para favorecer aumento na conversão, com a adição de 5% de catalisador não é identificado conversão, entretanto; com a adição de 20% de catalisador, em condições análogas de reação, foi observado uma conversão de 46%. As condições adequadas para adição de catalisador ainda devem ser definidas, visto que aumento na concentração de catalisador, apesar de produzir aumento na conversão também deve promover aumento na viscosidade da mistura, dificultando a homogeneização da solução e possivelmente reduzindo a taxa de conversão.

A razão molar estequiométrica (álcool/óleo) para referida reação é da ordem de 5:1, todavia, para garantir o equilíbrio favorável à formação de éster, normalmente é adicionado quantidade superiores de álcool. Inicialmente foi utilizado 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 qual saiu de 46% chegando a 56%. Possivelmente, pode ser obtido conversão mais elevada com ajustes na razão molar e tempo de reação, bem como ajustando a concentração de catalisador, desta forma promovendo um desequilíbrio da reação em favor da formação de éster.

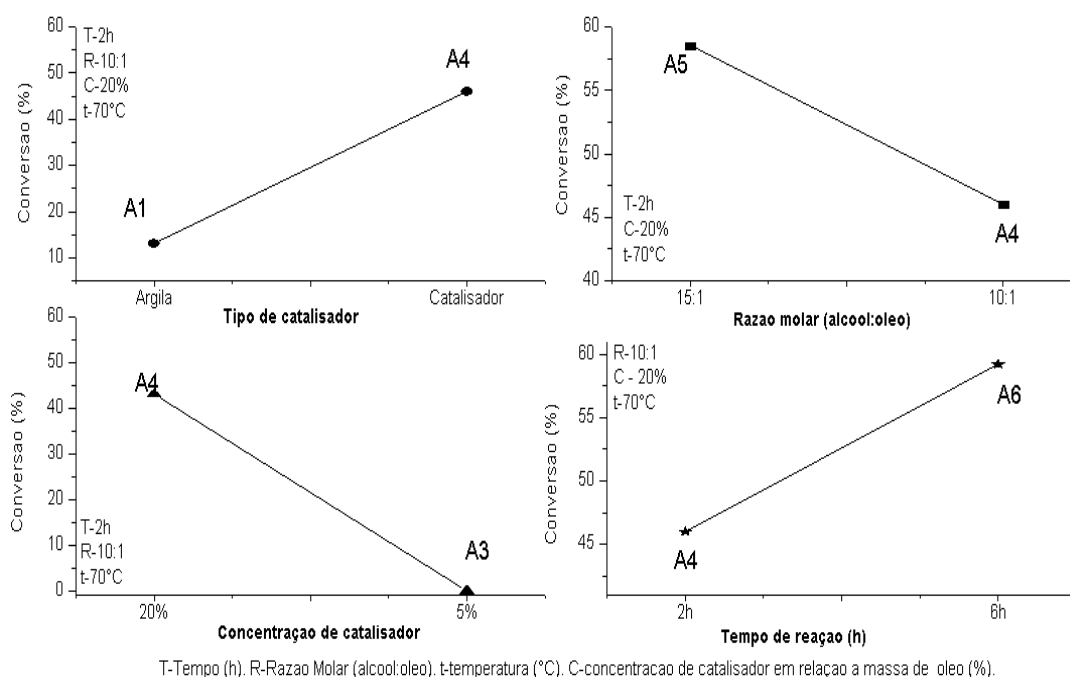


Figura 4: Taxa de conversão de triglicerídeo a éster para transesterificação etílica.

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 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 metílica e etílica do óleo de algodão catalisado por argila funcionalizada com KF é possível. A conversão do óleo a biodiesel da reação conduzida com etanol ainda é baixa se comparadas com a reação conduzida com metanol

5. AGRADECIMENTOS

Costa, J. M agrade ao CNPQ pela bolsa de estudos. Ao professor Rodrigo Estevam Coelho do Laboratório de Caracterização de Materiais do IFBA e a equipe do Laboratório de Espectroscopia Molecular e Filmes Finos do Instituto de Física da UFBA.

6. REFERÊNCIAS

ABRAPA - Associação Brasileira dos Produtores de Algodão [homepage on the internet]. Brasília: ABRAPA, 2016 [cited 2019 agosto 21]. Available from: <https://www.abrapa.com.br/>.

ANP, Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2019. Agência nacional petróleo, gás natural e biocombustíveis, Brasil, 2019.

COSTA, J.M., DE ANDRADE LIMA, L. R.P.

ASTM D6584. 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 1. Annual Book of ASTM Standards, n. C, p. 1–9, 2011.

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*. 2014. 91–92. 98–104.

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

GÓMEZ, J. M.; ROMERO, M. D.; CALLEJO, V. Heterogeneous basic catalysis for upgrading of biofuels. *Catalysis today*. 2013. 218 (219); 143–147.

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*. 2008. 22 (5). 3531–3535.

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. 16(5); 2481-2502.

LI, Y.; JIANG, Y. Preparation of a palygorskite supported KF/CaO catalyst and its application for biodiesel production via transesterification. *RSC Advances*. 2018. 8 (29). 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. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2018, 35 (01), 147–154.

LINGFENG, C.; GUOMIN, X.; BO, X.; and GUANGYUAN; T. Transesterification of cottonseed oil to biodiesel by using heterogeneous solid basic catalysts. *Energy and Fuels*, 2007. 21 (6); 3740–3743.

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.

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

RAMOS, L. P.; SILVA, F. R.; MANGRICH, A. S.; CORDEIRO, S. Tecnologias de produção de biodiesel. *Rev. Virtual Química*, 2011, 3 (5), 385–405.

SILVA, L. C. A.; SILVA, E. A.; MONTEIRO, M. R.; SILVA, C.; TELEKEN, J. G. and 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*. 2014. 102; 121–127.