

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A
PARTIR DO RESÍDUO DA CANDEIA -
Eremanthus erythropappus: USO COMO
SUPORTE DO CATALISADOR $H_3PMo_{12}O_{40}$
EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO**

ROBERTA GOMES PRADO

2010

ROBERTA GOMES PRADO

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO RESÍDUO DA
CANDEIA - *Eremanthus erythropappus*: USO COMO SUPORTE DO
CATALISADOR $H_3PMo_{12}O_{40}$ EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora

Profª Drª Maria Lúcia Bianchi

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Prado, Roberta Gomes.

Produção de carvão ativado a partir do resíduo de candeia –
Eremanthus erythropappus: uso como suporte do catalisador
 $H_3PMo_{12}O_{40}$ em reações de esterificação / Roberta Gomes Prado. –
Lavras : UFLA, 2010.

117 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Maria Lucia Bianchi.

Bibliografia.

1. Adsorvente. 2. Efluente. 3. Adsorção. 4. Ácido graxo. 5.
Biodiesel. 6. Catálise. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.93

ROBERTA GOMES PRADO

**PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO RESÍDUO DA
CANDEIA - *Eremanthus erythropappus*: USO COMO SUPORTE DO
CATALISADOR $H_3PMo_{12}O_{40}$ EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2010

Prof. Dr. Mário César Guerreiro

UFLA

Prof. Dr. Márcio José da Silva

UFV

Prof^a Dra Maria Lúcia Bianchi
(UFLA)
Orientadora

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

DEDICO

A Deus.

OFEREÇO

A minha mãe, exemplo de força e determinação.
À Amanda e Gabriela pelo incentivo, apoio e amor.

“Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: é também uma criança que confronta os fenômenos naturais que o impressionam como faziam os contos de fada.”

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Maria Aparecida, por sempre me apoiar, mesmo não sabendo exatamente o que eu fazia, por fazer mais do que o possível para realizar os meus sonhos.

As minhas irmãs, Amanda e Gabriela, pelo amor, conselhos e união.

Ao meu pai, Geraldo, por me mostrar a importância do estudo.

A toda minha família e ao meu padrasto Celso pelo carinho.

À minha orientadora Malú, pelos ensinamentos, pela enorme paciência, amizade, disponibilidade durante todo o tempo de trabalho e principalmente por sempre me acalmar e me incentivar.

A todos os meus amigos, Lilian e a Elaine que estiveram mais presentes nesta etapa, pelas risadas, carinho e dividir comigo os anseios e alegrias. A Thais minha amiga do peito. As amigas da república Hangar, Dani, Pâmela e Thaisa que foram muito mais do que companheiras de república, por formamos uma família.

Ao pessoal do CAPQ pela acolhida e carinho, Eliane, Gui, Zé, Dedé, Cinthia, Kele, Iara, Alexandre, Amanda, Aline, Nayara, Gabriela, Anelise, Estela, Rachid, Priscila, Isabela, Valéria, Fran, Aline Tireli, Joalis e a Xulita, pela alegre convivência e cooperação.

A Sarah por me ajudar muito no meu trabalho, compartilhando comigo as minhas diversas dúvidas.

Ao João Henrique pelas análises de EDS e área BET.

Ao Cleiton pela ajuda com a cromatografia.

A Maraisa pelas conversas que muito me ajudaram.

Ao Ariclene por ter me acompanhado em todo o trabalho.

A Camila da UFMG pelas análises de área BET.

Ao Professor Teo pelos conselhos, aos Professores Jonas, Luiz, Matheus, Walclée, Zuy e Adelir pela agradável convivência.

Ao Professor João José pelas análises no raios X.

Ao departamento de entomologia pelas análises de MEV.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Aos professores Guerreiro e Márcio José por ter aceitado o convite de participar da banca, obrigada pelas contribuições e disponibilidade.

As secretárias Miriam, Ana, Cristina e Shirley pela atenção.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização desse trabalho.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ABREVIATURAS	i
LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO GERAL	viii
GENERAL ABSTRACT	x
CAPÍTULO 1: Produção e caracterização de carvão ativado a partir do resíduo da candeia - <i>Eremanthus erythropappus</i>	1
1 Resumo	1
2 Abstract.....	2
3 Introdução	3
4 Referencial Teórico.....	5
4.1 Resíduo da Candeia – <i>Eremanthus erythropappus</i>	5
4.2 Principais componentes dos materiais lignocelulósicos	7
4.3 Carvão ativado	10
4.3.1 Produção de carvão ativado	12
4.3.2 Economia e aplicações do carvão ativado	13
4.4 Processos de adsorção.....	15
4.4.1 Modelo de Langmuir	16
4.4.2 Modelo de Freundlich.....	17
4.5 Poluição ambiental.....	18
5 Material e Métodos	20
5.1 Amostragem.....	20
5.2 Análise do material lignocelulósico.....	20
5.2.1 Umidade.....	20
5.2.2 Extrativos	20

5.2.3 Holocelulose	21
5.2.4 Celulose	21
5.2.5 Hemiceluloses.....	22
5.2.6 Lignina.....	22
5.2.7 Cinzas	22
5.2.8 Teores de macro e micronutrientes.....	22
5.2.9 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	23
5.3 Preparação dos carvões ativados.....	23
5.3.1 Carvão ativado com K_2CO_3 (CAK).....	23
5.3.2 Carvão ativado com $ZnCl_2$ (CAZn)	24
5.4 Caracterização dos catalisadores produzidos.....	25
5.4.1 Análise elementar (CHN)	25
5.4.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	25
5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	25
5.4.4 Área superficial BET (S_{BET}).....	25
5.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	26
5.5 Testes de adsorção	26
6 Resultados e Discussão	28
6.1 Constituição química do resíduo da candeia.....	28
6.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	30
6.2 Caracterizações dos carvões ativados	32
6.2.1 Análise elementar (CHN)	32
6.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	33
6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	34
6.2.4 Área superficial BET (S_{BET}).....	36
6.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho.....	38
6.2.6 Testes de adsorção	40
7 Conclusões.....	43

8 Referências Bibliográficas	44
CAPÍTULO 2: Reação de esterificação de ácido graxo catalisada por $H_3PMO_{12}O_{40}$ suportado em carvão ativado.....	54
1 Resumo	54
2 Abstract.....	55
3 Introdução	56
4 Referencial Teórico.....	57
4.1 Biodiesel	57
4.2 Produção de biodiesel	59
4.3 Catalise heterogênea	64
4.3.1 Os catalisadores empregados na produção de biodiesel	64
4.4 Heteropoliácidos	68
5 Material e Métodos	74
5.1 Síntese do $H_3PMO_{12}O_{40}$	74
5.2 Caracterizações do HPMo	74
5.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	74
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	74
5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	75
5.2.4 Difratomia de raios X (XRD)	75
5.3 Produção dos catalisadores	75
5.4 Caracterizações dos catalisadores	76
5.4.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	76
5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	76
5.4.3 Área superficial BET (S_{BET}).....	77
5.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	77
5.4.5 Difratomia de raios X (XRD)	77
5.4.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....	77
5.5 Testes catalíticos	78

4.6 Testes de reuso.....	78
5.7 Testes de lixiviação.....	78
5.8 Síntese do padrão de laureato de metila.....	79
5.9 Método de análise cromatográfico.....	79
6 Resultados e Discussão.....	81
6.1 Caracterização do HPMo sintetizado.....	81
6.1.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	81
6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	82
6.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	83
6.1.4 Difratomia de raios X (XRD).....	84
6.2 Caracterização físico química dos catalisadores produzidos.....	85
6.2.1 Análise termogravimétrica (TGA).....	85
6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	86
6.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	89
6.2.4 Área superficial BET (S_{BET}).....	91
6.2.5 Difratomia de raios X (XRD).....	93
6.2.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	94
6.3 Testes catalíticos.....	95
6.4 Teste de reuso.....	103
6.5 Teste de lixiviação.....	106
7 Conclusões.....	108
8 Referências Bibliográficas.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno.
CA	Carvão ativado
CAF1	Carvão ativado comercial Fluka®
CAF1100S	Catalisador utilizando como suporte carvão ativado comercial Fluka e heteropoliácido sintetizado (razão 1:1 em massa) tratamento térmico de 100° C.
CAF1200V	Catalisador utilizando como suporte carvão ativado comercial Fluka e heteropoliácido comercial Vetec (razão 1:1 em massa), tratamento térmico de 200° C.
CAF1200S	Catalisador utilizando como suporte carvão ativado comercial Fluka e heteropoliácido sintetizado (razão 1:1 em massa) tratamento térmico de 200 °C.
CAF1250V	Catalisador utilizando como suporte carvão ativado comercial Fluka e heteropoliácido comercial Vetec (razão 1:1 em massa), tratamento térmico de 250 °C.
CAF1250V(10%)	Catalisador utilizando como suporte carvão ativado comercial Fluka e heteropoliácido comercial Vetec (razão 1:0,1 em massa) tratamento térmico de 250° C.
CAK	Carvão ativado quimicamente com carbonato de potássio.
CAK250V(10%)	Catalisador utilizando como suporte o carvão ativado CAK e heteropoliácido comercial Vetec, (razão 1:0,1 em

	massa) tratamento térmico de 250 °C.
CAZn	Carvão ativado quimicamente com cloreto de zinco.
CAZn250V(10%)	Catalisador utilizando como suporte o carvão ativado CAZn e heteropoliácido comercial Vetec, (razão 1:0,1 em massa) tratamento térmico de 250 °C.
C_{eq}	Concentração do adsorbato no equilíbrio ($mg L^{-1}$).
CG-FID	Cromatografia a gás com detector de ionização em chama.
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X.
HPA	Heteropoliácido
HPMo	12-ácido molibdofosfórico, $H_3PMo_{12}O_{40}$.
K_F	Constante de Freundlich ($L mg^{-1}$)
K_L	Constante de Langmuir ($mg g^{-1})(L g^{-1})^{1/n}$)
Q_{eq}	Quantidade adsorvida em mg do adsorbato por grama de adsorvente ($mg L^{-1}$).
Q_m	Capacidade máxima de adsorção ($mg g^{-1}$).
S_{BET}	Área superficial BET
SEM	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
TGA	Análise termogravimétrica (ATG)
XRD	Difratometria de raios X (DRX)

LISTA DE FIGURAS

	Página
Capítulo 1	
FIGURA 1 Estrutura química da celulose. Em destaque a unidade repetitiva, celobiose.....	07
FIGURA 2 Modelo estrutural das hemiceluloses.....	08
FIGURA 3 Modelo estrutural da lignina.....	09
FIGURA 4 Estrutura do carvão ativado.....	11
FIGURA 5 Estrutura do corante azul de metileno.....	19
FIGURA 6 Esquema ilustrativo da produção de carvão ativado.....	24
FIGURA 7 Espectro na região do infravermelho do resíduo de candeia.....	31
FIGURA 8 Espectros na região do infravermelho da (a) celulose e (b) lignina; isoladas do resíduo de candeia.....	31
FIGURA 9 Análise termogravimétrica do resíduo da candeia, CAFI, CAZn e CAK.....	33
FIGURA 10 Micrografias do resíduo da candeia.....	35
FIGURA 11 Micrografias do CAK.....	35
FIGURA 12 Micrografias do CAZn.....	35
FIGURA 13 Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para CAZn, CAFI e CAK.....	36
FIGURA 14 Distribuição do volume de poros para os carvões: CAFI e CAZn.....	38
FIGURA 15 Espectros na região do infravermelho do precursor (a) e de CAK e CAZn (b).....	39
FIGURA 16 Isoterma de adsorção de AM.....	40

Capítulo 2

FIGURA 1	Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa)....	61
FIGURA 2	Reação de esterificação de ácidos graxos.....	61
FIGURA 3	Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Brønsted.....	62
FIGURA 4	Esquema de transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel.....	63
FIGURA 5	Mecanismos da reação catalítica heterogênea.....	65
FIGURA 6	Classificação dos polioxometalatos.....	69
FIGURA 7	a) O grupo M_3O_{10} da estrutura de Keggin, b) A estrutura de Keggin dos heteropoliácidos.....	70
FIGURA 8	A estrutura do heteropoliânion Keggin representadas no poliedro (esquerda), átomos ligados (meio) e espaços preenchidos (direita).....	72
FIGURA 9	Termograma do HPMo sintetizado e do HPMo Vetec®	81
FIGURA 10	Microscopias do HPMo sintetizado.....	82
FIGURA 11	Espectros de FTIR do HPMo sintetizado e o comercial.....	83
FIGURA 12	Difratograma de raios X para os HPMo sintetizado e referência.....	84
FIGURA 13	Análise termogravimétrica dos catalisadores preparados: (a) materiais CAFI200V, CAFI250V, CAFI100S e CAFI200S, (b) materiais CAFI250V(10%), CAK250V(10%) e CAZn250V(10%).....	85
FIGURA 14	Micrografias do (a) CA comercial e (b) CAFI100S.....	87
FIGURA 15	Micrografias do (a) CAFI200S e (b) CAFI200V.....	87
FIGURA 16	Micrografias do (a) CAFI250V e (b) CAFI250V(10%)	88

FIGURA 17	Micrografias do (a) CAK250V(10%) e (b) CAZn250V(10%).....	88
FIGURA 18	Espectros de FTIR dos catalisadores CAK250V(10%), CAZn250V(10%), CAFI250V(10%), CAFI200V, CAFI250V e HPMo Vetec®	89
FIGURA 19	Espectros de FTIR dos materiais CAFI100S, CAFI200S e do heteropoliácido sintetizado.....	90
FIGURA 20	Espectros dos carvões ativados utilizados como suportes dos catalisadores.....	91
FIGURA 21	Difratograma dos catalisadores produzidos.....	94
FIGURA 22	Conversão do ácido láurico (20% m/m de catalisador em relação ao substrato, 70°C, 300 rpm).....	96
FIGURA 23	Conversão do ácido láurico (5% m/m de catalisador em relação ao substrato, 70°C, 300 rpm). Monitoramento em minutos.....	99
FIGURA 24	Conversão do ácido láurico (5% m/m de catalisador em relação ao substrato, 70°C, 300 rpm).....	100
FIGURA 25	Conversão utilizando os suportes CAK, CAZn e CAFI, e conversão sem catalisador. Conversão do ácido láurico (5% m/m de suporte em relação ao substrato, 70°C, 300 rpm).....	103
FIGURA 26	Reação de reutilização dos catalisadores, segundo ciclo. Conversão do ácido láurico (5% m/m de catalisador em relação ao substrato, 70°C, 300 rpm).....	104
FIGURA 27	Reciclos dos catalisadores CAFI200V, CAFI250V e CAFI200S.....	105
FIGURA 28	Conversões utilizando os catalisadores e seus	

respectivos lixiviados. Conversão do ácido láurico
(5% m/m de catalisador em relação ao substrato,
70°C, 300 rpm)..... 106

LISTA DE TABELAS

	Página
Capítulo 1	
TABELA 1	Algumas aplicações de carvão ativado..... 14
TABELA 2	Teores dos constituintes do resíduo de candeia..... 28
TABELA 3	Teores de macro e micronutrientes do resíduo de candeia. 30
TABELA 4	Composição elementar do resíduo da candeia e dos carvões ativados..... 32
TABELA 5	Parâmetros de Langmuir para adsorção de AM..... 41
TABELA 6	Parâmetros de Freundlich para adsorção de AM..... 41
Capítulo 2	
TABELA 1	Principais estruturas de polioxometalatos..... 71
TABELA 2	Condições de preparo dos catalisadores..... 76
TABELA 3	Condições cromatográfica..... 80
TABELA 4	Área superficial BET dos materiais produzidos..... 92
TABELA 5	Quantificação dos elementos presentes nos materiais em percentagem utilizando técnica de EDS..... 95

RESUMO GERAL

PRADO, Roberta Gomes. **Produção de carvão ativado a partir do resíduo da candeia - *eremanthus erythropappus***: uso como suporte do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ em reações de esterificação. 2010. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*.

Os resíduos agroindustriais são fontes ricas de materiais lignocelulósicos com grande potencial de reaproveitamento. Neste trabalho fez-se o estudo da constituição química do resíduo de candeia, gerado após extração de óleo essencial, e verificou-se que este resíduo possuía características que favoreciam ao uso deste na produção de carvão ativado (CA). Preparou-se dois CA utilizando o resíduo da candeia como precursor, um ativado com $ZnCl_2$ (CAZn) e outro com K_2CO_3 (CAK). A análise de CHN mostrou um alto teor de carbono e um aumento na razão C/H, o que indica maior aromaticidade dos materiais produzidos. Uma boa estabilidade térmica e uma alta área superficial foi encontrada para os materiais, sendo de $1349\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o CAZn e $710\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o CAK. Os CA preparados foram testados na adsorção do azul de metileno, revelando uma alta capacidade de adsorção, de 270 mg g^{-1} para o CAZn e 201 mg g^{-1} para o CAK, valores comparados a adsorção obtida usando CA comercial, 277 mg g^{-1} . Ainda neste trabalho foram produzidos catalisadores utilizando o heteropoliácido $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo) suportado em CA, produzido com o resíduo da candeia e CA comercial. Produziu-se alguns catalisadores, utilizando proporção de 1:1 ou 1:0,1 CA/HPMo, tratamentos térmicos de 100, 200 ou 250 °C utilizando-se tempos de 1 ou 2 h e HPMo comercial ou sintetizado no laboratório. Os catalisadores foram caracterizados pela obtenção da termogravimetria (TG), FTIR, SEM, EDS, área superficial BET e raios X. Os materiais foram testados em reações de esterificação, isso porque a produção do biodiesel pode ser feita por reações de transesterificação e/ou esterificação, sendo esta última, viável, quando se tem matéria prima com alto teor de ácidos graxos livres. A rota catalítica heterogênea apresenta-se uma interessante alternativa neste processo. Nos testes catalíticos para as reações de esterificação do ácido láurico com metanol empregou-se teores de 20 e 5% de catalisador. Realizou-se também testes de reuso e de lixiviação. Os catalisadores apresentaram boa estabilidade térmica, dados de raios X indicaram uma alta dispersão do HPMo no suporte. Os resultados obtidos mostraram altas conversões em 2 h utilizando 5 % em massa de catalisador para um dos

* Orientadora: Maria Lúcia Bianchi – UFLA

materiais produzidos. Os catalisadores apresentaram uma desativação significativa quando reutilizados diretamente.

GENERAL ABSTRACT

PRADO, Roberta Gomes. **Production of activated carbons from residues of candeia - *Eremanthus erythropappus***: use as support of the catalyst $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ in esterification reactions. 2010. 117 p. Dissertation (Masters in Agrochemistry) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG*

The agro industry residues are rich sources of cellulosic materials with great potential for reuse. This work has focused on the study of the chemistry of the Candeia residues, generated after the extraction of the essential oil. It was found that these residues had characteristics that favored their use in the production of activated carbon (AC). The Candeia residues were used to prepare two ACs, one activated with ZnCl_2 (CAZn) and other with K_2CO_3 (CAK). CHN analysis showed high carbon content and an increase in the C/H ratio, indicating the higher aromaticity of the materials produced. A good thermal stability and a high surface area were found for the materials ($1349 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for CAZn and $710 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for CAK). The ACs prepared were tested in the adsorption of methylene blue, showing high adsorption capacity (about 270 mg g^{-1} for CAZn and 201 mg g^{-1} for CAK) if compared with values obtained using commercial one (about 277 mg g^{-1}). In this work, we produced catalysts using $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (commercial and synthesized in the laboratory) supported in Candeia and commercial ACs. The catalysts were produced using 1:1 and 1:0,1 CA/HPMo ratio, heat treatments at 100, 200 and 250°C during 1 and 2 h. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TG), FTIR, SEM, EDS, BET surface area and X Ray. The catalysts prepared in this work were tested in esterification reactions of lauric acid with methanol. Tests of reuse and leaching of the catalysts also were carried out. The catalysts showed good thermal stability, X Ray data indicated a high dispersion of HPMo on the support. The results also showed high conversions of the lauric acid in 2 h using 5% of catalyst. A significant deactivation of the catalyst was observed when it was reused directly (without previous treatment).

* Adviser: Maria Lúcia Bianchi – UFLA

CAPÍTULO 1

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DO RESÍDUO DA CANDEIA - *Eremanthus erythropappus*

1 RESUMO

Os resíduos agroindustriais tem se destacado, nas últimas décadas, devido ao fato destes serem materiais lignocelulósicos com grande potencial de reaproveitamento. Neste trabalho fez-se o estudo da constituição química do resíduo de candeia, gerado após extração de óleo essencial, e verificou-se que algumas características favoreciam ao uso deste na produção de carvão ativado (CA) devido ao baixo teor de cinzas 0,4% e ao alto teor de lignina, 28,16%. Assim, foram preparados dois diferentes CA, utilizando o resíduo da candeia como precursor, um ativado com $ZnCl_2$ (CAZn) e outro com K_2CO_3 (CAK). A análise de CHN mostrou um alto teor de carbono e um aumento na razão C/H, o que indica maior aromaticidade dos materiais produzidos. Através dos espectros de FTIR dos CA observa-se que as bandas características de material lignocelulósico desaparecem no espectro dos CA, evidenciando a carbonização por pirólise do resíduo. Uma boa estabilidade térmica e uma alta área superficial BET foi encontrada para os materiais, sendo de $1349\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o CAZn e $710\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para o CAK. Os CA preparados foram testados para adsorção da molécula modelo de corantes orgânicos azul de metileno. O teste de adsorção revelou uma alta capacidade de adsorção desta molécula utilizando os CA produzidos, de 270 mg g^{-1} para o CAZn e 201 mg g^{-1} para o CAK, valores comparados a adsorção obtida usando CA comercial, que apresentou capacidade de adsorção de 277 mg g^{-1} . Os dados de adsorção ajustam-se aos modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo que o modelo de Langmuir apresentou maior coeficiente de correlação. O CAZn foi o material que apresentou o maior valor de área e consequentemente uma elevada capacidade de adsorção de azul de metileno.

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED
CARBON FROM RESIDUES OF CANDEIA - *Eremanthus erythropappus***

2 ABSTRACT

Research involving agro industry residues has been subject of many researches in the recent decades, since they are lignocellulosic materials with great potential for reuse. This work has focused on the study of the chemistry of the Candeia residues, generated after extraction of essential oil alpha bisabolol. We found that some of the characteristics of those residues (low ash, 0.4% and high content of lignin, 28.16%) favored its use in the production of activated carbon (AC). Therefore, two different ACs it was prepared using the Candeia residues as precursor; one activated by $ZnCl_2$ (CAZn) and other by K_2CO_3 (CAK). CHN analysis showed high carbon content and an increase in the C/H ratio, indicating the higher aromaticity of the materials produced. Comparing the FTIR spectra of Candeia and ACs we observed that the characteristic bands of lignocellulosic material disappear, indicating the carbonization of the residues. A good thermal stability and a high surface area were found for the materials, $1349\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for CAZn and $710\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for CAK. The ACs prepared were tested for adsorption of organic dye methylene blue model molecule. The adsorption test revealed a high adsorption capacity for this model molecule using the ACs produced, reaching 270 mg g^{-1} for CAZn and 201 mg g^{-1} for the CAK. These results are comparable to that obtained using commercial AC, 277 mg g^{-1} . The adsorption data were fitted to the Langmuir model, showing high correlation coefficient. The highest surface area and consequently, the highest adsorption capacity for methylene blue were found for CAZn.

3 INTRODUÇÃO

A candeia – *Eremanthus erythropappus* MacLeish é uma espécie arbórea que vem se destacando atualmente no mercado. Desta planta se extrai óleo essencial que tem como princípio ativo o alfabisabolol, que possui propriedades antibacterianas, dermatológicas e espasmódicas (Teixeira et al., 1996). Alfabisabolol é usado pela indústria de cosmética em batons, bronzeadores, cremes dentais, pós-barbas, cremes de barbear, produtos de depilação, entre outros. Este óleo essencial tem alcançado altos valores no mercado nacional e internacional.

O resíduo da candeia, gerado após extração de óleo essencial, possui formato de pequenos cavacos, é um material limpo e de fácil manipulação. Grande quantidade desse resíduo é produzida anualmente, sendo parte dele utilizado como fonte de energia nas próprias caldeiras utilizadas no processo de destilação do óleo essencial. No entanto, torna-se conveniente buscar melhor emprego do rejeito gerado, agregando valor ao resíduo. Sendo um material lignocelulósico, (madeira) e já sem extrativos possui potencial para a reutilização, como por exemplo, na produção de carvões ativados.

A adsorção constitui um dos métodos mais empregados nas unidades de tratamento de efluentes industriais por representar um processo de baixo custo e de fácil operação.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para o tratamento e purificação de efluentes industriais (Lyubchik et al., 2004). Naturalmente busca-se minimizar a relação custo/benefício de um processo que empregue este material. Tenta-se, então, produzir carvões ativados a partir de matéria prima de baixo custo, na maioria das vezes sendo um constituinte de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais.

Algumas tecnologias, de adsorção, têm sido desenvolvidas visando a remoção de cor dos efluentes de industriais têxteis.

No Brasil o setor têxtil junto ao de vestuário detém 10,6% de todo o emprego gerado na indústria de transformação, constituindo o sétimo segmento da geração do Produto Interno Bruto (PIB) (Brasil, 2010a). Entretanto, esta atividade tem levado ao surgimento de problemas ambientais pelo grande volume de efluentes lançados nos corpos d'água, interferindo o equilíbrio natural da vida aquática e ameaçando todo o ecossistema (Kolpin et al., 2002).

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivos empregar o resíduo de candeia, gerado após extração de óleo essencial, como precursor na produção de carvões ativados e testar a capacidade adsorbtiva desses materiais utilizando o corante orgânico azul de metileno como adsorbato. Assim pretende-se contribuir em dar um destino mais adequado aos resíduos gerados no processo de extração de óleo, resíduo agroindustrial produzido na região; e produzir um material adsorvente que poderá ser utilizado no tratamento de efluentes.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Resíduo da Candeia – *Eremanthus erythropappus*

O uso de matérias primas renováveis vem se constituindo, nos últimos anos, uma alternativa viável, podendo se tornar, no futuro, uma das principais fontes fornecedoras de insumos para a indústria química. Isso possibilitaria, além da diminuição do impacto ambiental, um aumento considerável de renda para os produtores (Venturim, 2002).

Os resíduos agroindustriais são fontes ricas de materiais lignocelulósicos, assim, vários estudos têm sido realizados com o objetivo de utilizar esses resíduos na produção de materiais de maior valor agregado, que podem ser utilizados na geração de diferentes produtos como papel e celulose, painéis, aglomerados, compósitos, adsorventes, absorventes, insumos para indústrias químicas e farmacêuticas, carvões ativados, etc. (Pandey et al., 2000; Annunciado et al., 2005; Stravropoulos & Zabaniotou, 2005).

A candeia é uma espécie arbórea pertence à família Asteraceae ou Compositae e ao gênero *Eremanthus*. Ocorre na América do Sul, sendo encontrada no nordeste da Argentina, norte e leste do Paraguai e no Brasil (Carvalho, 1994). No Brasil a candeia pode ser encontrada nos Estados de Minas Gerais, Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro (Pedralli et al., 1997). Carvalho (1994) cita outros estados nos quais também há candeia, como Goiás, Paraná, Rio Grande do Sul, Santa Catarina, São Paulo e, também, Distrito Federal.

A candeia é uma espécie florestal nativa de uso madeireiro. Tradicionalmente, sua madeira tem sido utilizada para a confecção de moirões de cerca e, mais recentemente, tem sido utilizada para a produção de óleo essencial, cujo principal princípio ativo é o alfabisabolol que possui

propriedades antiinflamatória, antibacteriana, antimicótica, dermatológica e espasmódica (Kamatou & Viljoen, 2010).

No processo de extração de óleo essencial, podem ser aplicados diversos métodos, como a hidrodestilação (Atti-Santos et al., 2005), maceração (Mazaro et al., 2008), extração por solvente (Galvão et al., 2008), fluídos supercríticos (Cardoso et al., 2008) e microondas (Victorio et al., 2009). Dentre esses, o método de maior aplicação é o de hidrodestilação que se divide em duas técnicas – arraste a vapor (Craveiro et al., 1981) e coobação (Santos et al., 1998).

No Brasil existem sete indústrias de óleo de candeia natural bruto, sendo duas em São Paulo, três em Minas Gerais, uma no Paraná e uma na Bahia, com uma produção anual estimada em cerca de 175 mil quilos de óleo, o que gera aproximadamente 14 milhões de quilos de resíduo. A destilação do óleo essencial bruto para a obtenção do alfabisabolol é feita apenas por três empresas (Oliveira et al., 2009; Longhi et al., 2009).

O rendimento obtido na destilação do óleo bruto para obter o alfabisabolol varia de 65% a 75%, ou seja, com 1 kg de óleo de candeia natural produzem-se de 650 a 750 gramas de alfabisabolol (Scolforo et al., 2002).

Os produtos obtidos da candeia alcançam preços relativamente altos no mercado. As indústrias que extraem o óleo essencial pagam entre R\$ 110,00 a R\$ 120,00 pelo metro estéreo de madeira. O óleo bruto da candeia é comercializado nos mercados nacional e internacional, podendo alcançar até US\$ 35.00 e US\$ 40.00 por quilo. Já o alfabisabolol é vendido pelos produtores para as indústrias medicinais e de cosméticos entre US\$ 80.00 a US\$ 90.00 (Oliveira et al., 2009). Este é empregado como componente em formulações de batons, protetores solares, cremes dentais, loções pós-barba, cremes para barbear, produtos para depilação, entre outros (Scolforo et al., 2005).

O resíduo da candeia, gerado na forma cavaco após extração do óleo essencial, tem uma parte utilizada para fornecer energia às caldeiras durante o

processo de extração e outra parte é acumulada nos pátios das fábricas, o que pode gerar problemas com armazenamento e contaminação do ambiente (Santos et al., 2008). Santos et al. (2008), utilizou este resíduo na produção de painéis particulados e painéis cimento madeira.

A madeira de candeia, assim como todos os materiais lignocelulósicos são constituídos basicamente pelos compostos estruturais lignina, celulose e hemiceluloses e constituintes não estruturais menores.

4.2 Principais componentes dos materiais lignocelulósicos

Os materiais lignocelulósicos são constituídos, basicamente, por celulose, hemiceluloses, lignina e constituintes menores, sendo a proporção entre eles dependente do material (Sjöström, 1981; Lewin & Goldstein, 1991; Tsoumis, 1991).

A celulose é formada por cadeias poliméricas longas, com até 5000 unidades de glicose na cadeia bastante rígida. É um homopolissacarídeo linear, cuja unidade repetitiva é a celobiose, derivada da condensação de duas moléculas de D-glicose (Machado, 2000), representada na Figura 1.

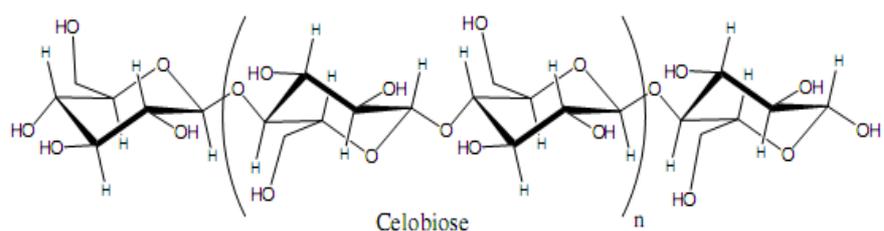


FIGURA 1 Estrutura química da celulose. Em destaque a celobiose (monômeros).

Esta estrutura possui algumas características, tais como, hidrofiliçidade, degradabilidade, e vasta variabilidade química, devido à alta reatividade de seus grupos hidroxila que estão presentes em abundância, sendo que cada unidade de glicose contém uma hidroxila primária e duas secundárias (Klemm et al., 2005).

Polissacarídeos chamados de hemiceluloses também estão presentes nas plantas. Estes polímeros compartilham apenas pequena semelhança estrutural com a celulose. Em primeiro lugar, hemiceluloses são compostos de vários outros açúcares, além da glicose. Além disso, hemiceluloses são polímeros ramificados com menor grau de polimerização do que a celulose, Figura 2. Nestes materiais o grupo químico funcional não está tão bem protegido, como pela estrutura cristalina da celulose. Isto faz com que as hemiceluloses sejam facilmente hidrolisáveis por ácidos, bases ou enzimas (Fengel & Wegener, 1984).

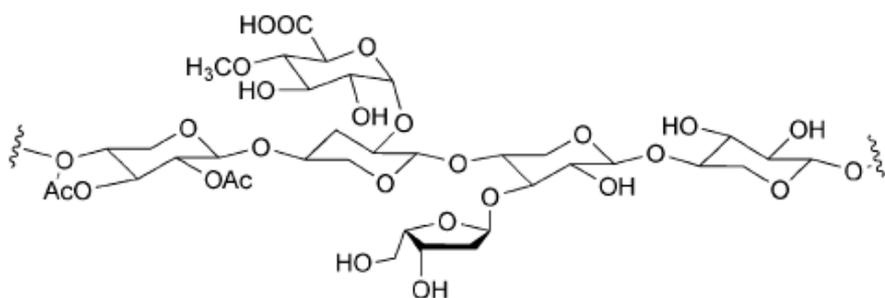


FIGURA 2 Modelo estrutural das hemiceluloses.

A lignina possui como unidades primárias os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapilítico. Estes álcoois estão polimerizados aleatoriamente, formando uma estrutura muito complexa. Sua macromolécula não pode ser

descrita como uma combinação simples de algumas unidades monoméricas ligadas. Assim ela não é uma substância química definida, mas sim, uma classe de compostos correlatos, Figura 3. A estrutura e composição das ligninas dependem fortemente do tipo de madeira e da parte da planta (Fengel & Wegener, 1984).

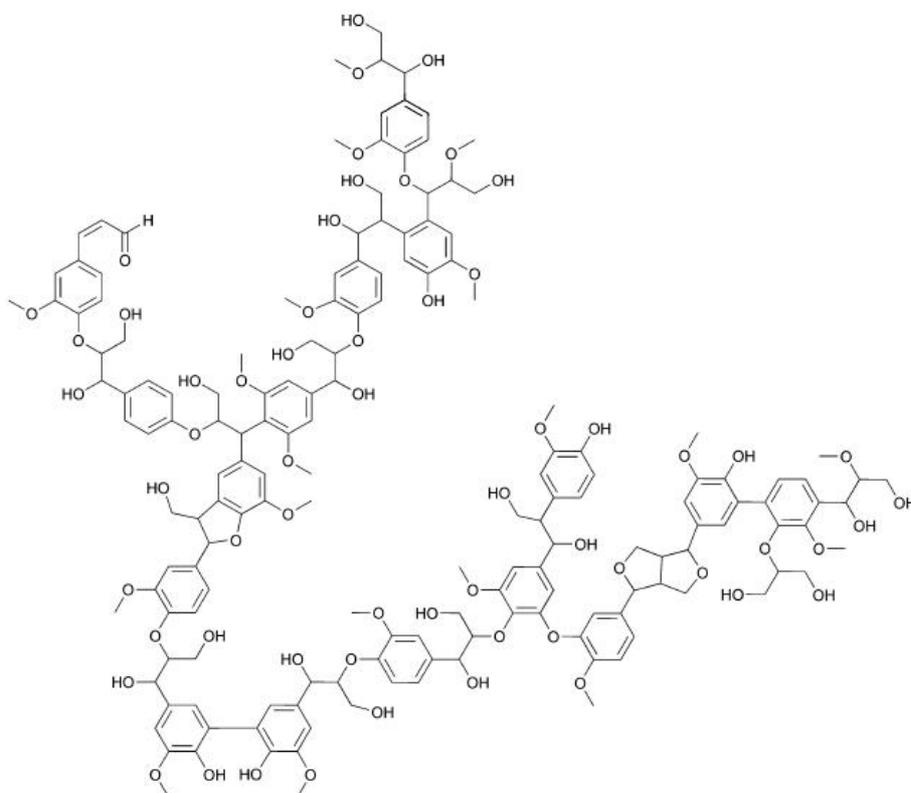


FIGURA 3 Modelo estrutural da lignina.
Fonte: Fengel & Wegener, 1984.

Os extraíveis são constituídos de compostos fenólicos (taninos, lignanas, flavonóides e seus derivados) que proporcionam propriedades fungicidas e coloração; terpenos, responsáveis pelo odor característico, e compostos alifáticos (álcoois, alcanos, ésteres de glicerol, entre outros) (Fengel & Wegener, 1991).

Os componentes inorgânicos da biomassa (Fe, Mg, P, Zr, K, Ca, Mn, etc) também chamados de cinza, apresentam pequenas quantidades no material lignocelulósico, porém são essenciais para o crescimento e desenvolvimento da planta (Fengel & Wegener, 1989).

Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de se utilizar matéria prima de baixo custo, originada de resíduos agrícolas e/ou rejeitos industriais, na produção de carvões ativados, o que minimizaria a relação custo/benefício desse produto (Royer et al., 2009; Yavuz et al., 2010).

4.3 Carvão ativado

O carvão ativado é um material carbonáceo, poroso e com elevada área superficial específica (Sing et al., 1985). Vem definido por características como a forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície. Todos esses parâmetros podem ser trabalhados, obtendo-se diferentes tipos de carvão com características definidas, o que lhes confere maior capacidade de adsorção - tanto em fase líquida quanto gasosa (Pis et al., 1996, Wang et al., 2002).

Os carvões ativados são constituídos por camadas de paredes planas irregulares formadas por átomos de carbono ordenados em hexágonos regulares, próximos aos anéis dos compostos aromáticos (Ruthven, 1984). De acordo com suas aplicações, vários modelos têm sido propostos para explicar a estrutura dos carvões ativados, sendo o mais aceito o representado na Figura 4 (Bradley & Rand, 1995).



FIGURA 4 Estrutura do carvão ativado.
Fonte: Bradley & Rand, 1995.

Um dos fatores mais importantes que define o desempenho e a diferença nas características de adsorção dos carvões ativados é a sua porosidade, responsável pela enorme área superficial. Sabe-se que a área interna é variável e os poros podem ser classificados pela IUPAC em macroporo, acima de 50 nm, mesoporo 2 nm a 50 nm e microporo que é inferior a 2 nm (Sing et al., 1985).

A porosidade é dada pelo grau de desordem das camadas e espaços ou poros que se abrem no processo de pirólise do material carbonáceo. Vale ressaltar que a característica hidrofóbica da superfície do carvão ativado conduz, não somente a boa adsorção de vapores orgânicos, mas também uma excelente adsorção em presença de água (Ruthven, 1984; Wang et al., 2002).

Na estrutura de um carvão ativado encontram-se os planos basais com os átomos de carbono insaturados, formando sítios com alta concentração de pares de elétrons, exercendo um papel fundamental na quimiossorção do oxigênio presente no ar. Também se encontram os grupos de heteroátomos, em menor concentração, destacando-se apenas o oxigênio, o qual possui maior importância e influência nos processos de adsorção e degradação e também confere caráter ácido ou básico na superfície do carvão ativado (Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabino, 1998). A superfície ácida pode ser associada às funcionalidades do

oxigênio nas formas carboxílicas, lactonas e fenóis, enquanto as funções básicas podem ser atribuídas aos piranos, éteres, algumas hidroxilas, carbonilas e elétrons π da estrutura (Ramón et al., 1999).

4.3.1 Produção de carvão ativado

Carvões ativados podem ser preparados de muitos materiais orgânicos que possuam alto teor de carbono e baixo teor de cinzas, como a madeira (Muller et al., 2009) e carvão (Jasienko-Hałat & Kedzior, 2005).

Nos últimos anos, muitos produtos, subprodutos e resíduos agroindustriais têm sido utilizados como fontes para produção de carbono ativado. Avelar (2008) utilizou fibras piaçava como precursor e obteve carvões ativados com área superficial de até $1190 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Estes materiais foram testados na adsorção de metais, corantes e fenol apresentando elevada capacidade adsortiva. Pereira et al. (2008) prepararam carvões ativados a partir de cascas de café utilizando como ativante cloreto férrico e obteve materiais com área superficial de $900 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Brum et al. (2007) empregaram pergaminho do café como precursor na preparação de carvão ativado, este foi testado na adsorção de corantes orgânicos.

A produção de CA envolve duas etapas: carbonização e ativação. Durante a carbonização em temperaturas acima de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, parte do material carbonáceo é reduzida a carbono pela eliminação os componentes voláteis, tais como CO , H_2 , CO_2 e CH_4 e espécies não carbônicas. O resíduo sólido produzido, o carvão, contém muitos poros, estreito e parcialmente fechados. Estes poros são praticamente inativos, com área superficial específica, comumente inferior a $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Rodriguez-Reinoso & Molina-Sabino, 1998).

A ativação envolve alguma forma de ataque físico ou químico para que ocorra a abertura desses poros. A ativação física constitui-se no tratamento

térmico do material carbonizado em atmosfera contendo vapor de água ou gás carbônico.

Um dos processos de ativação química consiste na impregnação prévia do precursor com agentes químicos tais como ácido fosfórico, cloreto de zinco, hidróxidos de metais alcalinos e/ou ácido sulfúrico, seguida por aquecimento em torno de 600 °C. Nesse processo todos os agentes químicos usados são desidratantes, o que influencia na decomposição pirolítica e assim inibe a formação de piche na entrada dos poros. A temperatura aplicada é, então, menor que no caso da ativação física e ainda garante uma melhor estrutura porosa nesse processo químico (Ahmadpour & Do, 1996; Rouquerol et al., 1999).

O rendimento do processo de carbonização é determinado, em parte, pelo mecanismo de desidratação do material lignocelulósico, que é função do precursor e das condições experimentais usadas (Gonzalez et al., 1997).

4.3.2 Economia e aplicações do carvão ativado

O carvão ativado é de grande interesse em muitos setores econômicos, no último ano o Brasil importou cerca de 5000 ton o que correspondeu a 15 milhões de dólares e exportou apenas 2500 ton equivalente a 3,5 milhões de dólares (Brasil, 2010b). Estes valores mostram a grande demanda existente deste produto no mercado nacional.

O Brasil vende o carvão ativado a aproximadamente US\$ 1,50 e compra por US\$ 3,0 o quilo, ou seja, vende material de baixa qualidade e compra de alta qualidade, o que mostra a importância de se investigar novos precursores que possam proporcionar melhores produtos.

Este material é utilizado por muitas indústrias tais como de processamento de alimentos, farmacêuticas, química, petróleo, automobilística, entre outras, Tabela 1 (Gürses et al., 2006). Possui inúmeras aplicações que são

amplamente empregadas em vários ramos da indústria, principalmente na área de controle de poluição e na purificação de produtos naturais e sintéticos.

TABELA 1 Algumas aplicações de carvão ativado

Área	Aplicação	Exemplos
Indústria Alimentícia	purificação de óleos, clarificação de glicose, açúcar e gelatinas	fabricantes de óleos vegetais, de açúcares
Indústria de Bebidas	purificação de destilados	fabricantes de refrigerantes, vinho e sucos
Indústria Farmacêutica	purificação de insumos na fabricação de antibióticos e analgésicos	laboratórios fabricantes de antibióticos, desintoxicantes
Indústria Química	adsorção de subprodutos que comprometem a qualidade do processo, como purificador de plastificantes, ácidos, glicerinas	indústrias petrolíferas, indústria de plásticos
Tratamento de Ar	purificação de ar, utilização em máscaras de proteção e filtros industriais, purificação de ar comprimido	fabricantes de ar condicionado, depuradores
Tratamento de Água	purificação de águas para fins potáveis ou industriais, remoção de cor, odor, mau gosto e substâncias orgânicas, remoção de inseticidas	companhias de água e esgoto estaduais, fabricantes de filtros
Adsorção de Gases	purificação do ar e de gases, recuperação de solventes	indústria têxtil, fabricantes de gases industriais
Catálise	suporte catalítico na produção, tratamento, dessulfurização do gás natural	indústria petrolífera e de outros combustíveis
Tratamento de Efluentes	tratamento de efluentes industriais	estação de tratamento de efluentes industriais.

Materiais de carbono têm sido usados por um longo tempo em catálise heterogênea, pois podem satisfazer a maioria das propriedades desejáveis necessários para um suporte adequado (Rodriguez-Reinoso, 1998).

O carvão ativado aparece como um bom suporte catalítico, por causa de suas excelentes propriedades texturais e físico-químicas. Apresenta entre outras vantagens alta área superficial e ser estável em uma ampla faixa de pH.

Ao longo das últimas décadas, a adsorção envolvendo sistemas de carvão ativado ganhou importância nos processos de separação e purificação em escala industrial. Atualmente o carvão ativado é o adsorvente mais empregado para a remoção de corante da solução aquosa devido à sua excelente propriedade de adsorção (Demirbas et al., 2008).

4.4 Processos de adsorção

A adsorção tem se destacado como um processo de purificação principalmente pela sua alta seletividade em nível molecular, permitindo a separação de diferentes componentes.

É um processo espontâneo que ocorre quando a superfície de um sólido ou líquido é exposta a um líquido ou a um gás e pode ser determinada como um aumento da concentração de uma espécie química na vizinhança da interface (Blanco, 2001). Na adsorção em solução, o sólido é, geralmente, chamado de adsorvente, e o gás, vapor ou líquido de adsorbato (Cavalcante Júnior, 1998).

Na fase de estudo do comportamento do processo, os dados experimentais, em termos de concentração, podem ser expressos por isotermas de adsorção, onde se representa graficamente relação entre a quantidade do composto adsorvido e a quantidade remanescente do produto após atingir o equilíbrio, numa dada temperatura. Assim, as isotermas de adsorção são empregadas para caracterizar a retenção de substâncias químicas pelos sólidos adsorventes (Hinz, 1999).

A isoterma de adsorção é o método mais utilizado para descrever os estados de equilíbrio de um sistema e ainda fornecer informações úteis sobre este processo. Muitas equações teóricas, ou semi-empíricas, foram desenvolvidas para interpretar ou prever as isotermas. Dentre os modelos mais utilizados, destacam-se os de Langmuir e Freundlich (Cooney, 1999).

4.4.1 Modelo de Langmuir

Compreende um modelo bem simples e amplamente empregado no estudo da adsorção em superfície homogênea. Esta isoterma é caracterizada por representar uma quantidade limite de adsorção que se presume corresponder à formação de uma monocamada (Langmuir, 1918; Schneider, 2008).

A isoterma de Langmuir corresponde a um tipo de adsorção idealizada, onde são adotadas as seguintes premissas:

(i) As moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície, chamados de “sítios de adsorção”;

(ii) A energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;

(iii) A quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada;

Possui a seguinte equação:

$$Q_{eq} = \frac{K_L q_m C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{Equação 1})$$

em que:

Q_{eq} é a quantidade em massa de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente; [mg g^{-1}]

q_m é o valor de saturação da monocamada [mg g^{-1}];

C_{eq} é a concentração de equilíbrio [$mg L^{-1}$];

K_L é a constante que relaciona a adsorção específica (Q_{eq}/q_m) com a concentração na faixa de concentração muito diluída. O valor de K_L pode ser relacionado com a energia de adsorção específica do sistema.

A Equação (1) pode ser escrita na forma linear conforme demonstra a Equação (2) sendo esta a mais utilizada para se verificar a aplicabilidade da teoria.

$$\frac{C_{eq}}{Q_{eq}} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad (\text{Equação 2})$$

4.4.2 Modelo de Freundlich

É um modelo de ajuste que também apresenta uma aplicabilidade satisfatória na adsorção por sólido de substâncias em solução pode ser representada pela equação de Freundlich:

$$Q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Equação 3})$$

em que:

Q_{eq} é a massa de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente [$g g^{-1}$];

K_F a constante de Freundlich, dependente da temperatura;

C_{eq} a concentração de equilíbrio [$mg L^{-1}$];

n é uma constante que também depende da temperatura;

A aplicabilidade da equação de Freundlich é melhor analisada quando na forma linearizada, conforme demonstrada a seguir:

$$\log Q_{eq} = \log K_F + 1/n \log C_{eq} \quad (\text{Equação 4})$$

Esses modelos são utilizados para aplicar ou entender os processos que ocorrem quando da adsorção de poluentes por carvão ativado, por exemplo. Os processos de adsorção de corantes orgânicos em carvão ativado apresentam uma eficiência significativa (Demirbas et al., 2008).

4.5 Poluição ambiental

Sem dúvida, a contaminação de águas naturais tem sido um dos grandes problemas da sociedade moderna. A economia de água em processos produtivos vem ganhando especial atenção devido ao valor agregado que tem sido atribuído a este bem e por ser um recurso natural.

O setor têxtil apresenta um especial destaque, devido a seu parque industrial gerar grandes volumes de efluentes. As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água (tipicamente 200 – 400L são necessários para produzir 1 kg de tecido) e produtos químicos durante os processos têxteis a úmido (Robinson et al., 2000).

Os efluentes têxteis caracterizam-se por serem altamente coloridos, devido à presença de corantes que não se fixam na fibra durante o processo de tingimento. A presença de concentrações muito baixas de corantes no efluente é extremamente visível e indesejável (Nigam et al., 2000). A maioria dos corantes é resistente à descolorização pela exposição à luz e a muitos produtos químicos devido a estes possuírem estrutura complexa e origem sintética.

Carvão ativado é o adsorvente mais comumente usado e é eficiente na remoção de corantes ácidos e básicos (Kumar & Sivanesan, 2006). O azul de metileno, cuja estrutura é apresentada na Figura 5, é um corante de caráter catiônico. Ele é muito utilizado como composto modelo para adsorções de compostos orgânicos de tamanho médio em soluções aquosas (Stavropoulos & Zabaniotou, 2005).

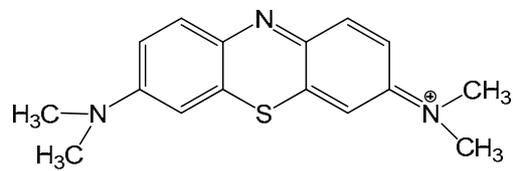


FIGURA 5 Estrutura do corante azul de metileno.

O interesse no potencial poluidor que envolve os corantes têxteis é baseado, principalmente, no alto grau de toxicidade desses corantes, pois a grande maioria é considerada carcinogênica. Isso ocorre porque esses compostos são formados por benzeno e outros aromáticos, os quais podem ser biotransformados pelo metabolismo microbológico e gerarem subprodutos tóxicos e/ou carcinogênicos (Clarke & Anliker, 1980).

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Amostragem

Foram utilizados resíduos da candeia – *Erymanthus erythropappus* após extração de óleo essencial, cedidos pela empresa Citrominas – Carrancas MG. Os resíduos em cavacos foram moídos. Para as análises utilizou-se o material que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na de 60 mesh (granometria entre 2,5 e 4,2 mm). As análises foram realizadas em triplicata.

5.2 Análise do material lignocelulósico

5.2.1 Umidade

Para a determinação do teor de umidade, cerca de 1 g (com precisão de 0,1 mg) do material foi colocado em um cadinho previamente tarado e levado a estufa, a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante.

5.2.2 Extrativos

Pesou-se aproximadamente 2,0 g (com precisão de 0,1 mg) do resíduo que foi colocado em um cadinho de fundo poroso, este conjunto foi colocado em Soxhlet. Fez a extração do material durante 8 horas, utilizando-se uma solução de tolueno/etanol 2:1 (v/v). Após esse período, a solução foi trocada por etanol e a extração mantida por mais 8 horas. O resíduo sólido foi lavado com água fervente até que o filtrado ficasse incolor. O material foi seco em estufa, a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante. A determinação da porcentagem de extraíveis foi feita por diferença de massa.

A partir do material sem extrativos realizou-se as demais análises.

5.2.3 Holocelulose

O teor de holocelulose foi obtido seguindo-se o procedimento descrito por Browning (1963). Cerca de 2 g (com precisão de 0,1 mg) do material previamente seco a 105 ± 5 °C foi colocado em um erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 2 mL de uma solução de clorito de sódio 30% (m/v) e 2 mL de uma solução de ácido acético (1:5, v/v). O erlenmeyer foi tampado com um outro de 25 mL invertido e o conjunto foi colocado em um banho termostaticado, a 70 ± 5 °C. A adição de solução de ácido acético e clorito de sódio foi repetida após 60 e 120 min. Ao final de 3 h a mistura foi resfriada lentamente até 5°C e filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. A holocelulose resultante foi lavada exaustivamente com água fria e com três porções de metanol, e posteriormente, seca em estufa a 105 ± 5 °C, até peso constante.

5.2.4 Celulose

O teor de celulose foi determinado seguindo-se procedimento descrito por Kennedy et al. (1987). Em um recipiente de plástico foi adicionado cerca de 1g (com precisão de 0,1 mg) de holocelulose seca obtida no item 3.2.3 e 15 mL de solução de KOH 24% (m/v). A mistura foi mantida sob agitação por 15 horas à temperatura ambiente e, em seguida, filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado. O resíduo sólido resultante foi lavado com duas porções de ácido acético 1% e água destilada até a neutralidade do filtrado e, por último, com etanol. A celulose foi seca em estufa, a 105 ± 5 °C, até peso constante.

5.2.5 Hemiceluloses

As hemiceluloses foram determinadas pelo método da diferença, isto é, considerando a soma da celulose mais hemicelulose ser igual à quantidade de holocelulose.

5.2.6 Lignina

Pesou-se aproximadamente 1 g (com precisão de 0,1 mg) da amostra em um erlenmeyer de 50 mL, adicionou-se 15 mL de H₂SO₄ 72%, colocou-se em banho de água a 18-20 °C, agitou-se periodicamente durante 2 h. Posteriormente transferiu-se a amostra para um erlenmeyer de 1 L acrescentando 560 mL de água destilada. A solução foi fervida durante 4 h mantendo o nível do erlenmeyer constante por adição periódica de água à amostra. Após 4 h de fervura deixou-se a amostra decantando. Forrou-se um cadinho de placa porosa com uma camada óxido de alumínio, este foi seco em estufa e tarado. Filtrou-se a amostra utilizando o cadinho tarado. Removeu-se o restante da amostra do erlenmeyer com água fervente (aproximadamente 250 mL). Depois de filtrado, o conjunto foi seco em estufa a 105±5 °C até peso constante.

5.2.7 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado conforme a Norma M 11/77 (Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, ABTCP, 1974). Cerca de 1g (com precisão de 0,1 mg) do material foi colocado em um cadinho de porcelana previamente tarado e calcinado em uma mufla a 600 °C, durante 3 h. O resíduo foi pesado e a porcentagem de cinzas determinada.

5.2.8 Teores de macro e micronutrientes

Os teores dos macro e micronutrientes (P, K, Ca, Mg, S, B, Cu, Mn, Zn, Fe) foram determinados no Laboratório de Análise Foliar do Departamento de

Química da UFLA. Para a determinação dos teores dos elementos, a abertura da amostra foi feita por digestão nítrico-perclórico. Somente para o boro (B) utilizou-se a digestão por via seca (incineração). Os teores de Ca, Mg, Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por absorção atômica em um aparelho Espectra A 110 (Varian INE). O teor de K foi determinado por fotometria de chama (emissão) em um aparelho Micronal B262.

Para os demais elementos, foram utilizados os métodos espectroscópicos: colorimétrica do metavanadato fósforo total (P), turbidimetria do sulfato de bário (S) e colorimétrica da curumins (B). Os teores dos elementos foram determinados por um espectrofotômetro de UV/visível Shimadzu UV-1601PC. A determinação do N total foi feita pelo método Kjeldahl. Para todas as análises utilizaram-se os procedimentos descritos por Malavolta et al. (1989).

5.2.9 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As amostras do resíduo, celulose, holocelulose e lignina foram analisadas na região do infravermelho médio, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} (resolução de 4 cm^{-1} com 16 acumulações). As análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr, (3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr) em um espectrofotômetro Digilab série Excalibur FTS 3000.

5.3 Preparação dos carvões ativados

5.3.1 Carvão ativado com K_2CO_3 (CAK)

O K_2CO_3 (8g) foi dissolvido em 100 mL de água destilada e colocado em contato com o resíduo de candeia moído (8 g) em uma proporção de 1:1 em massa (resíduo candeia: K_2CO_3). A mistura foi aquecida a 80 °C sob agitação, até a secagem do material e, incorporação do ativante à matriz carbonácea. Esse material foi, então, colocado em estufa a 105±5 °C por 24 h. Após secagem, o material foi ativado em forno tubular (Sanchis) com rampa de aquecimento de

10 °C min⁻¹ até 800 °C e mantido nessa temperatura por 2 h sob atmosfera de N₂ (100 mL min⁻¹).

O esquema da produção do CA está representado na Figura 6.

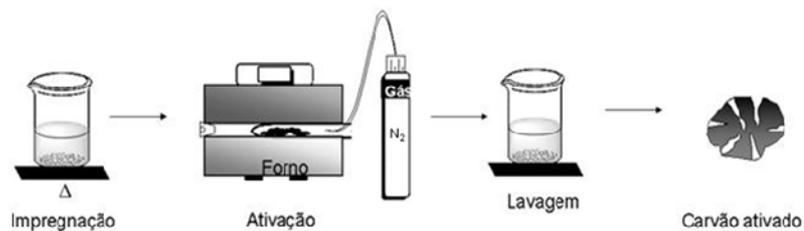


FIGURA 6 Esquema ilustrativo da produção de carvão ativado.

Fonte: Castro, 2008.

Após a ativação, o material foi lavado com água destilada sob agitação, à temperatura de 80 °C por 1 h seguido de lavagem com água destilada à temperatura ambiente até a neutralização da água de lavagem. O material resultante foi então seco em estufa a 60 °C por 24 h (Hayashi et al., 2002).

5.3.2 Carvão ativado com ZnCl₂ (CAZn)

O resíduo foi impregnado com uma solução aquosa de ZnCl₂, na proporção de 1:1 em massa (8g). A mistura foi aquecida à 80 °C, sob agitação até secagem do material. Após, a mistura foi colocada na estufa, a 105±5 °C, por 24 h. O material impregnado foi levado a um forno tubular (Sanchis) sob atmosfera de N₂ (fluxo de 100 mL min⁻¹) e submetido a um aquecimento com gradiente de temperatura de 10 °C min⁻¹ até 500 °C permanecendo por 3 h nesta temperatura.

Após a carbonização do material, o mesmo foi lavado com uma solução (1:1) de HCl/H₂O, para a desobstrução dos poros formados e retirada do excesso de ativante. Em seguida, os materiais foram lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa, a 105±5 °C.

Para fins de comparação com os materiais produzidos nesse trabalho foi utilizado o carvão ativado comercial da marca Fluka[®] (CAFI).

5.4 Caracterização dos catalisadores produzidos

5.4.1 Análise elementar (CHN)

Analisou-se os materiais quanto aos teores dos elementos C, H e N, em um aparelho Flash EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

5.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de ar sintético em um analisador termomecânico Shimadzu DTG - 60 AH. As amostras foram aquecidas de 40 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

5.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. A amostra, colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberta com fita de carbono dupla face, foi coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador Balzers SCD 050.

5.4.4 Área superficial BET (S_{BET})

Para a determinação das áreas superficiais dos materiais empregou-se o método padrão BET (Brunauer-Emmet-Teller), através da adsorção física de

nitrogênio, N₂ (g), em diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), a distribuição de tamanho dos poros foi calculada pelo método DFT. Utilizou-se os aparelhos Micromeritics ASAP 2010 e Nova 4200 E da Quantachrome. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP, Campinas SP.

5.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os carvões ativados preparados foram analisados na região do infravermelho médio, na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹ (resolução de 4 cm⁻¹ com 16 acumulações). As análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr, (3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr) em um espectrofotômetro Digilab Excalibur, série FTS 3000.

5.5 Testes de adsorção

Para os testes de adsorção utilizou-se, como adsorbato, azul de metileno (AM). Os experimentos foram feitos em batelada colocando-se 10 mg dos materiais adsorventes em contato com 10 mL das soluções de diferentes concentrações do adsorbato, variando de 25 a 500 mg L⁻¹ e mantidas sob agitação, por 24 h, à temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, o material foi centrifugado e a concentração remanescente foi monitorada por UV-Visível equipamento Biosystems, modelo SP-2000 UV no comprimento de onda de 665 nm.

Calculou-se a quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente Q_{eq} (mg g⁻¹) utilizando-se a Equação 5.

$$Q_{eq} = \frac{(C_o - C_{eq})V}{m} \quad (\text{Equação 5})$$

em que C_0 (mg L^{-1}) e C_{eq} (mg L^{-1}) representa as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, V (L) o volume de adsorbato e m (g) a massa do material adsorvente.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Constituição química do resíduo da candeia

A avaliação da qualidade da madeira é fundamental para definir a sua melhor aplicação, visando fornecer produtos adequados às exigências do mercado consumidor (Trugilho et al., 2007).

A Tabela 2 mostra os constituintes do resíduo da candeia. A quantificação das hemiceluloses, celulose e lignina foram determinadas partindo do resíduo livre de extrativos. As análises foram feitas em triplicata.

TABELA 2 Teores dos constituintes do resíduo de candeia

Contituíntes	Resíduo da Candeia (%)	Candeia (%)*	Madeira (%)**
Umidade	7,46	-	-
Holocelulose	68,49	73,2	-
Celulose	44,81	47,5	40 a 45
Hemicelulose	23,67	25,4	20 a 30
Lignina	28,16	24,0	18 a 25
Extrativos	7,00	11,1	2 a 25
Cinzas	0,40	-	-

* Candeia – *Moquinia polymorpha* (Lima et al., 2007)

** Madeira em geral (Hillis & Brown, 1988)

Hillis & Brown (1988) quantificaram os compostos químicos da madeira em geral mostrado na Tabela 2. Os valores obtidos para o resíduo da candeia

estão relativamente dentro da faixa apresentado por estes autores, exceto o alto valor para lignina.

Variação nos componentes químicos da madeira dá-se devido a vários fatores, como espécie, tratos silviculturais e, principalmente, sua estrutura anatômica (Hillis & Brown, 1988).

O baixo teor de cinzas, 0,40%, e alto teor de lignina, 28,16%, encontrado para o resíduo de candeia são desejáveis na produção de carvão ativado. Após a carbonização do material, as cinzas, que são constituídas por compostos inorgânicos, são desprezadas e a formação da massa de carbono fixo é originada, principalmente da lignina, sendo a hemicelulose e celulose pouco estáveis às altas temperaturas utilizadas na pirólise (Khezami et al., 2005).

Schuchardt et al. (1995) mostraram que a constituição da piaçava contém alto teor de lignina. Avelar (2008) ao utilizar o resíduo da piaçava obteve alto rendimento em carvão ativado de elevada área superficial.

González et al., (2009) fizeram um estudo com resíduos de biomassa, (casca de amêndoa, casca de noz, amêndoa, poda de árvores e caroço de azeitona) analisando o comportamento térmico e sua correlação com as composições lignocelulósicas. A viabilidade para obtenção de carvão ativado foi estudada. As diferenças encontradas no desenvolvimento da porosidade do carvão ativado foram relacionadas à composição lignocelulósica da matéria-prima. Os quatro resíduos de biomassa se mostraram precursores versáteis que permitem a preparação de materiais adsorvente com diferentes texturas características. A obtenção de carvões ativados com altos valores de área pode estar relacionada às frações significativa de lignina.

Os teores de macro e micronutrientes do resíduo de candeia estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 Teores de macro e micronutrientes do resíduo de candeia

Elemento	Teor	Elemento	Concentração
	m/m (%)		(mg L⁻¹)
N	0,34	B	5,7
P	0	Cu	1,5
K	0,03	Mn	103,2
Ca	0,11	Zn	8,0
Mg	0,02	Fe	139,4
S	0	-	-

A ausência de enxofre é um fator favorável na produção de carvão ativado.

6.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As amostras do resíduo de candeia, celulose, holocelulose e lignina foram analisadas na região do infravermelho médio.

Na Figura 7, espectro do resíduo da candeia, são mostradas as bandas características de material lignocelulósico: 3400 cm⁻¹, características de grupos OH; 2900 cm⁻¹, atribuída a estiramento vibracional simétrico e assimétrico dos grupos CH₂; 1630 e 1515 cm⁻¹ estão relacionadas a vibrações do anel aromático de ligninas e em 1045 cm⁻¹ referente a presença de polioses (celulose e hemicelulose) (Hergert, 1971).

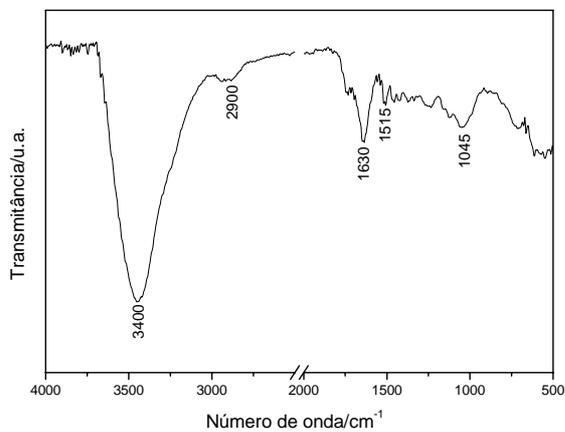


FIGURA 7 Espectro na região do infravermelho do resíduo de candeia.

Os espectros dos macroconstituintes do resíduo de candeia estão mostrados nas Figuras 8 (a) e (b).

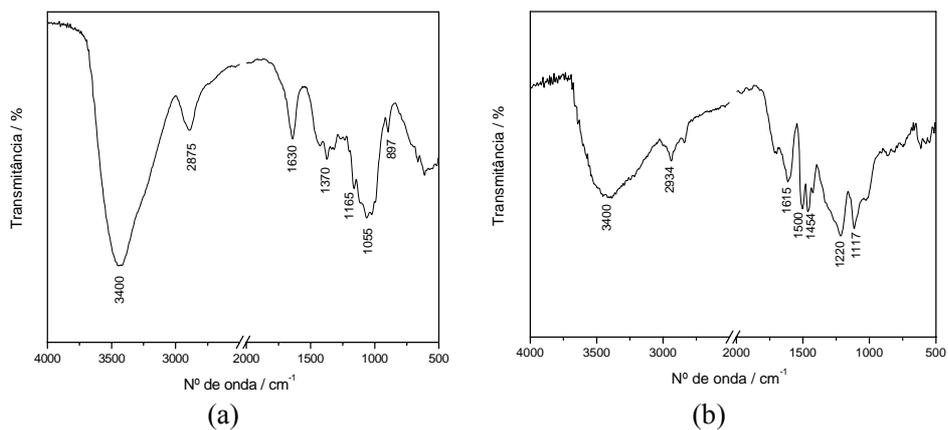


FIGURA 8 Espectros na região do infravermelho da (a) celulose e (b) lignina isolados do resíduo de candeia.

A Figura 8(a) da celulose apresenta bandas na região de 3400 e 897 cm^{-1} que referem-se ao grupo OH; 1370, 1165 e 1055 cm^{-1} ao grupo CO e 2875 a CH_2 . A banda característica de celulose mais relevante se encontra na região de 1630 cm^{-1} , referente à adsorção de água (Moroshi, 1991).

O espectro de lignina, 8(b) apresenta bandas características na região de 1500 e 1615 cm^{-1} que são devidos a vibrações do esqueleto aromático. Bandas próximas a 1220 cm^{-1} são atribuídas a OH fenólico e 1117 cm^{-1} referem-se a alcoóis. Em 3400 cm^{-1} corresponde ao grupo OH; 2934 cm^{-1} ao estiramento de CH_2 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} ao estiramento do CH (Fengel & Wegener, 1989).

6.2 Caracterizações dos carvões ativados

Os carvões ativados produzidos a partir do resíduo da candeia utilizando ZnCl_2 foi chamado de CAZn, utilizando K_2CO_3 de CAK e o carvão comercial da marca Fluka[®] de CAFI.

6.2.1 Análise elementar (CHN)

A análise elementar fornece informações importantes sobre o grau de pirólise dos materiais. As composições elementares do resíduo e dos carvões ativados são apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4 Composição elementar do resíduo da candeia e dos carvões ativados

Materiais	C (%)	H (%)	O* (%)	C/H
Resíduo candeia	47,9	5,4	46,3	8,9
CAK	69,7	1,9	28,0	36,7
CAZn	67,9	0,4	31,7	169,7
CAFI	62,7	3,1	33,6	20,2

*obtido por diferença

Os teores de nitrogênio foram menores que 0,1% em todas as amostras.

Ao comparar a composição elementar do resíduo de candeia com as composições dos carvões nota-se que o teor de carbono aumenta e o teor de oxigênio e hidrogênio diminuem. Isto é devido à liberação de compostos voláteis durante o processo de pirólise e ativação.

O aumento da relação C/H indica um aumento no grau de aromaticidade, que ocorre após o processo de pirólise e ativação dos materiais. Observa-se esse aumento quando comparamos o material precursor com os carvões preparados, mostrando o aumento da aromaticidade destes.

Os valores obtidos para os carvões produzidos, CAK e CAZn, se aproximam significativamente aos valores do carvão comercial, exceto no teor de H, onde CAZn apresentou um baixo valor de 0,4%.

6.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais é mostrada na Figura 9.

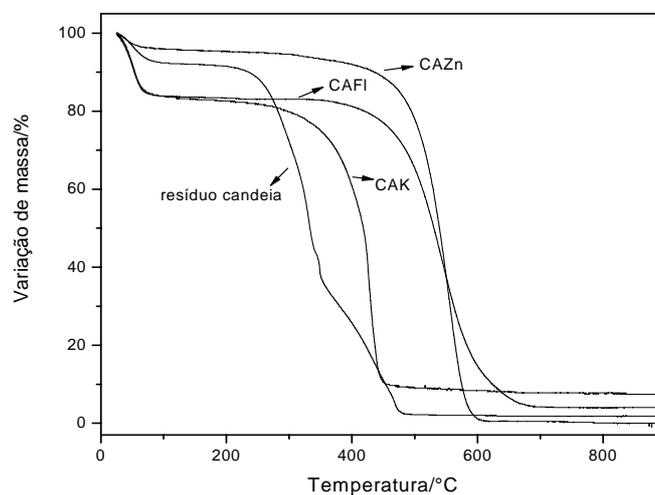


FIGURA 9 Análise termogravimétrica do resíduo da candeia, CAFI, CAZn e CAK.

A análise termogravimétrica revela perda de massa em aproximadamente 100 °C para os materiais, que é referente à perda de água.

O resíduo da candeia apresenta grande perda de massa em aproximadamente 240 °C. Carvalho (1997) observou que entre 200 e 280 °C ocorre a quebra das hemiceluloses, a despolimerização da celulose nas regiões amorfas e a ruptura da lignina em blocos complexos. Quando a temperatura ultrapassa os 280 °C há quebra das ligações das unidades básicas de celulose, hemiceluloses e lignina. Ao ser atingida a temperatura de 480 °C não há mais madeira, apenas carvão.

Pode-se observar que os carvões ativados apresentaram boa estabilidade térmica, sendo que o CAZn apresentou uma maior estabilidade, se comparado ao CAFL e CAK. O CAZn tem sua decomposição iniciada em aproximadamente 460 °C, o CAFL em 440 °C e o CAK em 350 °C.

Após atingir 900 °C o percentual de massa restante é correspondente aos inorgânicos, cinzas, estes são indesejáveis em carvões ativados, visto que a presença de cinzas pode afetar as características químicas e o comportamento adsorptivo de carvões ativados (Bandosz, 2006). Os materiais apresentaram teor de inorgânicos de 0% para CAZn, 4,0% para CAFL e 7,5% para CAK.

6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura nos permite verificar a morfologia das amostras (Figura 10 a 12). Intensas mudanças na morfologia são evidenciadas ao se comparar o material precursor (resíduo da candeia) com os carvões ativados produzidos.

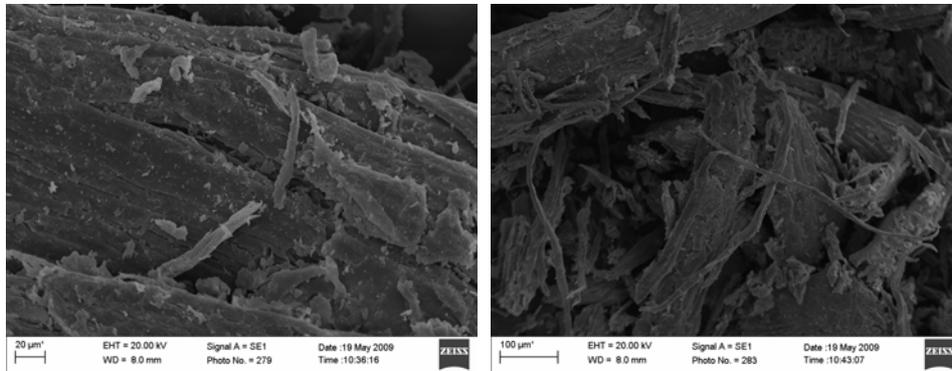


FIGURA 10 Micrografias do resíduo da canieira

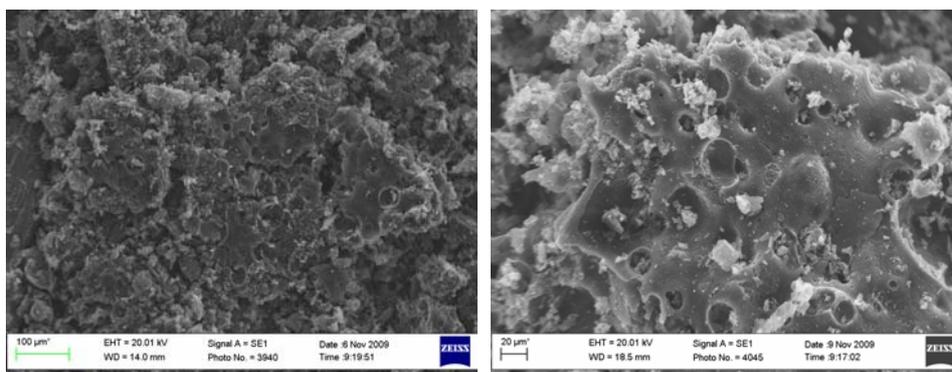


FIGURA 11 Micrografias do CAK

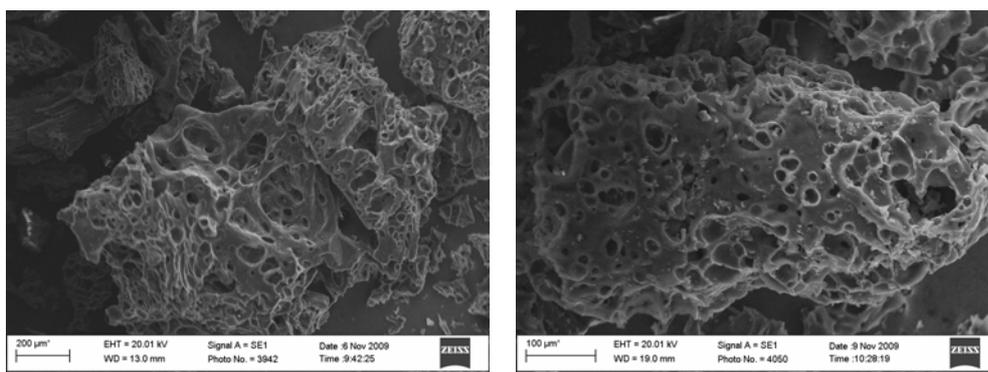


FIGURA 12 Micrografias do CAZn.

É possível observar que canais são formados nas estruturas dos carvões ativados.

Estas aberturas de poros são benéficas para processos de adsorção, pois estes canais permitem o transporte de reagentes até a superfície dos microporos (Bandosz, 2006).

6.2.4 Área superficial BET (S_{BET})

Os resultados de adsorção/dessorção de N_2 do CAFI, CAZn e CAK são mostrados na Figura 13.

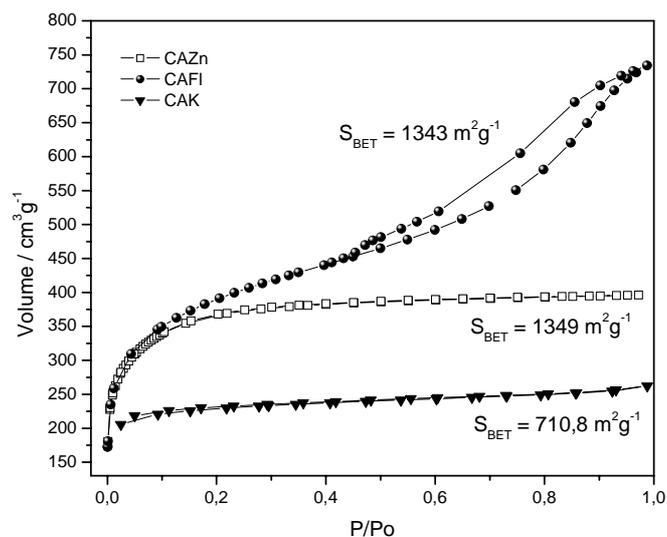


FIGURA 13 Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para CAZn, CAFI e CAK.

O CAZn apresentou uma alta área BET de $1349 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor muito próximo ao do CAFI $1343 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que é um resultado muito bom, visto que

para a produção do CAZn utilizou-se como precursor resíduo agroindustrial de can-deia. O CAK teve uma menor área, $710,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Relatos na literatura mostram que a ativação por ZnCl_2 geram CA com elevadas áreas superficiais. Azevedo et al., 2007 utilizou casca de coco e como ativante ZnCl_2 e obteve carvão ativado com área de $1093 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Carvões ativados foram preparados a partir de lignina utilizando também ZnCl_2 , este material apresentou área de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Hayashi et al., 2000).

Casca de arroz e bagaço de cana foram quimicamente impregnado com ZnCl_2 e carbonizados a $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Os carvões ativados obtidos tiveram área BET de 811 e $864 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente, e eram essencialmente microporosos (Kalderis et al., 2008).

Couto (2009) utilizando serragem de eucalipto como precursor para CA e como ativante K_2CO_3 , obteve uma área próxima a encontrada nesse trabalho de $538,33 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

As isotermas de adsorção (como a da Figura 13) podem apresentar várias formas devido à diferença de porosidade dos materiais, dentre outros fatores. As isotermas de adsorção de gases podem ser enquadradas dentro de seis categorias, tipo I a VI, de acordo com a classificação da IUPAC (Sing et al., 1985). As isotermas apresentadas para o CAZn e CAK são classificadas como sendo do tipo I, o qual é usualmente considerada como indicativo de adsorção em microporos, devido a forte interação adsorvato adsorvente (Kruck & Jaroniec, 2001).

O CAFI enquadra-se no tipo IV, este tipo apresenta histerese, o que pode evidenciar sólidos com mesoporos acessíveis.

A distribuição de tamanho de poros do CAZn e CAFI é mostrado na Figura 14. Não foi possível realizar a distribuição dos poros para o CAK.

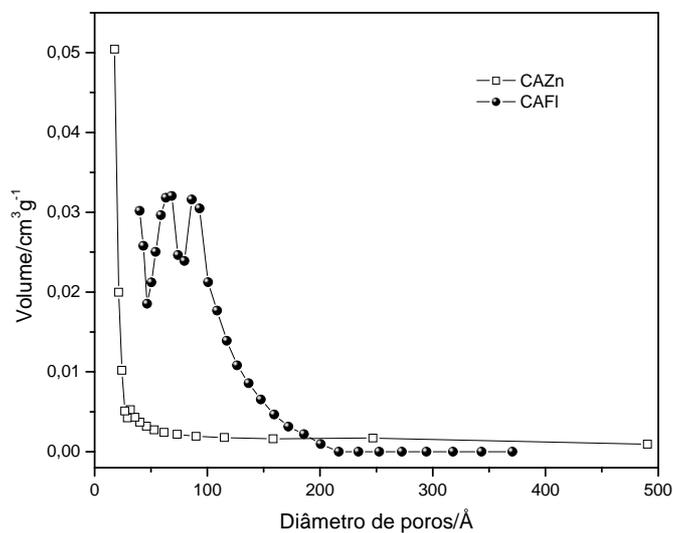


FIGURA 14 Distribuição do volume de poros para os carvões: CAFI e CAZn.

Observa-se que o CAZn é essencialmente microporos, poros menores que 20 Å, já o CAFI possui além dos microporos, mesoporos, poros maiores que 20 Å e menores que 100 Å. Isso concorda com a análise dos perfis das isotermas de acordo com a classificação da IUPAC, como discutido anteriormente.

Carvões ativados microporos proporcionam alta capacidade de adsorção de moléculas pequenas, como gases e diversos solventes, já os mesoporos e macroporos são importantes nos processos de adsorção de moléculas maiores, além de atuarem como meio de transporte para as substâncias a serem adsorvidas (Giles et al., 1960).

6.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho

Pela comparação dos espectros de FTIR do resíduo da candeia e dos carvões obtidos, Figura 15, nota-se uma diminuição de intensidade das bandas

referentes a grupos funcionais que estavam presentes no material precursor, o que comprova a pirólise destes materiais.

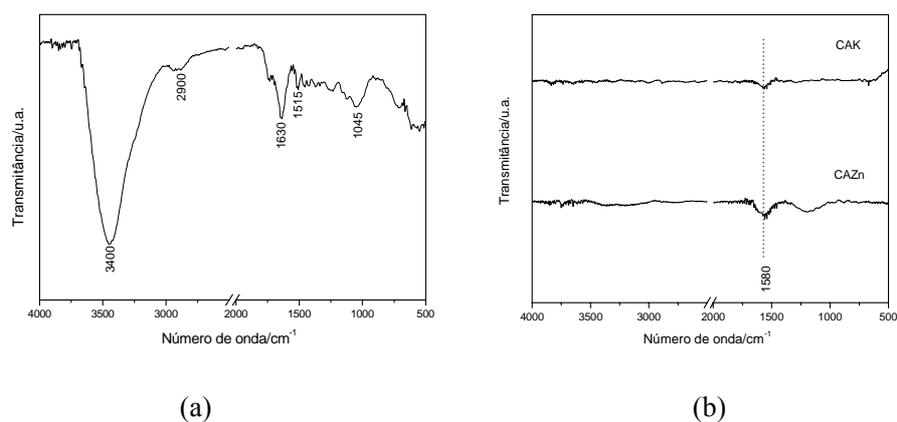


FIGURA 15 Espectros na região do infravermelho do precursor (a) e dos CAK e CAZn (b).

O espectro do precursor foi discutido mais detalhadamente no tópico 4.1.3 deste trabalho.

A presença da banda em aproximadamente 1580 cm^{-1} , observada nos dois carvões ativados, refere-se ao estiramento das ligações C=C de anéis aromáticos característico de materiais carbonáceos (Pereira et al., 2008).

A banda na região de 1200 cm^{-1} não pode ser atribuída a um determinado grupo funcional devido à existência de um grande número de bandas que aparecem sobrepostas nessa faixa do espectro (Moreno-Castilla et al., 2000).

6.2.6 Testes de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados utilizando como adsorbato a molécula azul de metileno (AM) como composto modelo de corantes orgânicos. As isotermas são mostradas na Figura 16 elas correlacionam a quantidade de AM adsorvida por unidade de massa do adsorvente (Q_{eq}) com a concentração de AM remanescente no equilíbrio da adsorção (C_{eq}).

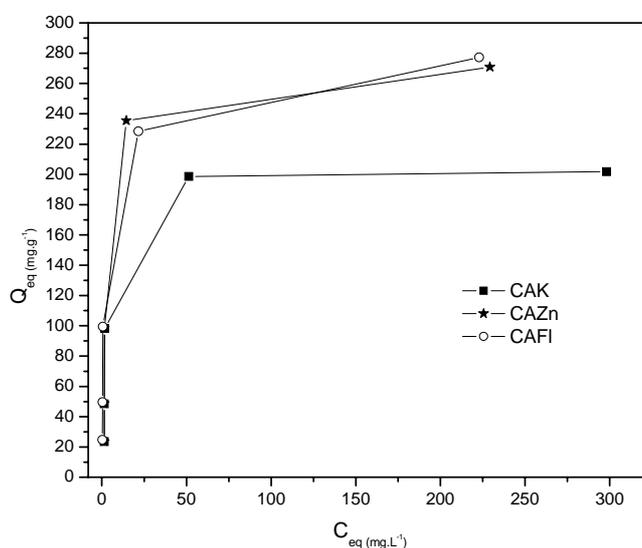


FIGURA 16 Isoterma de adsorção de AM.

De acordo com as isotermas do CAFI ($1343 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e do CAZn ($1349 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) apresentaram capacidades adsorptivas bem parecidas, cerca de 270 mg g^{-1} , enquanto o CAK ($710,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) obteve resultado inferior de cerca de 200 mg g^{-1} . Isso pode estar relacionado à maior área superficial desses CA (CAZn e CAFI).

Oliveira et al. (2009) encontrou o valor de 263 mg g⁻¹ de adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado produzido a partir de cascas de café, este carvão apresentou elevada área superficial de 1522 m²g⁻¹. Valor de adsorção se aproxima dos resultados encontrados neste trabalho.

Tentou-se ajustar as isotermas de adsorção aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores para os parâmetros de Langmuir e os de Freundlich estão mostrados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente. Ao comparar os valores do coeficiente de correlação, o melhor ajuste encontrado foi observado para o modelo de Langmuir.

TABELA 5 Parâmetros de Langmuir para adsorção de AM.

Materiais	q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²
CAK	209,2	0,24	0,91
CAZn	288,6	0,20	0,93
CAFI	263,7	0,67	0,96

q_m = quantidade máxima de adsorção (mg g⁻¹); K_L = constante de Langmuir (L mg⁻¹); R² = coeficiente de correlação.

TABELA 6 Parâmetros de Freundlich para adsorção de AM

Materiais	1/n	K _F (mg g ⁻¹)(L g ⁻¹) ^{1/n}	R ²
CAK	0,23	62,0	0,79
CAZn	0,24	77,1	0,73
CAFI	0,22	89,1	0,88

1/n = parâmetros de Freundlich; K_F = constante de Freundlich (mg g⁻¹)(L g⁻¹)^{1/n}; R² = coeficiente de correlação.

O CAK foi o carvão ativado com o menor valor de q_m , 209,2 mg g⁻¹, os carvões CAFI e CAZn obtiveram valores de q_m muito próximos, 263,7 e 288,6 mg g⁻¹ respectivamente. O q_m do CAZn é um pouco superior ao do CAFI, revelando a alta capacidade adsortiva deste material produzido a partir de resíduos agroindustriais.

O CAK apesar de ter apresentado um menor valor de adsorção, se mostra um material eficiente para a remoção de AM, valor de q_m obtido acima dos valores encontrados na literatura, quando se usou o mesmo ativante. (Castro, 2008).

Avelar (2008), utilizou piaçava como precursor de CA ativado com cloreto de zinco, obteve q_m de 291 mg g⁻¹ para o AM. Este CA apresentou uma área BET de 1190 m²g⁻¹.

Stravropoulos & Zabaniotou (2005) produziu carvões quimicamente, utilizando como precursor semente de azeitona. Os testes de adsorção realizados por estes autores mostraram um máximo de adsorção de 241 mg g⁻¹ para a molécula de azul de metileno, utilizando um carvão ativado com área de 1798 m²g⁻¹.

Hameed et al. (2007) utilizou como precursor para carvão ativado, bambú. Obteve, utilizando como ativantes KOH e CO₂, um material como área de 1896 m²g⁻¹ com capacidade adsortiva do AM de 454,2 mg g⁻¹.

Senthilkumaar et al. (2005), a partir do caule de planta, prepararam carvão ativado com ácido fosfórico. Estudaram a adsorção de AM nessa material considerando a adsorção dependente do tempo de contato, da concentração e do pH da solução de azul de metileno. O máximo de adsorção encontrado foi de 225,6 mg g⁻¹.

7 CONCLUSÕES

A análise da constituição química dos resíduos de candeia mostrou que esse material possui grande potencial para preparação de carvão ativado. O fato de ser um material já sem extrativos (óleo essencial), com alto teor de lignina e baixo teor de cinzas favorece seu uso na produção de carvão ativado.

Os materiais produzidos apresentaram alta área superficial e boa estabilidade térmica sendo que, dentre os carvões preparados o CAZn foi o que apresentou os melhores resultados.

Quanto aos testes de adsorção de azul de metileno, o CAZn foi o carvão ativado que apresentou maior capacidade adsortiva, muito próxima a obtida pelo CAFI. Já o CAK apresentou um valor de máximo de adsorção mais baixo.

Dessa maneira, esse trabalho mostrou a possibilidade de produção de carvão ativado de boa qualidade (se comparado ao CAFI) a partir do resíduo da candeia, apresentando assim, uma maneira alternativa do uso desse resíduo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, Oxford, v. 34, n. 4, p. 471-479, 1996.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. **Marine Pollution Bulletin**, Oxford, v. 50, n. 11, p. 1340-1346, Nov. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas técnicas ABCP**. São Paulo, 1974. Não paginado.

ATTI-SANTOS, A. C.; ROSSATO, M.; ATTI SERAFINI, L.; CASSEL, E.; MOYNA, P. Extraction of essential oils from lime (*Citrus latifolia* Tanaka) by hydrodistillation and supercritical carbon dioxide. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 48, n. 1, p. 155-160, Jan. 2005.

AVELAR, F. F. **Utilização de fibras de piaçava (*Attalea funifera*) na preparação de carvões ativados**. 2008. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.

BANDOSZ, T. J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation**. New York: Elsevier, 2006. v. 7, 571 p.

BLANCO, M. M. F. S. **Remoção de fenol em solução aquosa com carvão mineral**. 2001. 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BRADLEY, R. H.; RAND. B. On the physical adsorption of vapors by microporous carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 69, n 1, p. 168-176, Jan. 1995.

BRASIL. Agência Brasil. Empresa Brasil de Comunicação. **Setor têxtil**. Disponível em: <<http://www.agenciabrasil.gov.br>> . Acesso em: 6 jan. 2010a.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Sistema de Análise das Informações do Comércio Exterior. **Carvão ativado**. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>> . Acesso em: 30 jan. 2010b.

BROWING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 574 p.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, dez. 2007.

CARDOSO, M. A. T.; CABRAL, J. M. S.; PALAVRA, A. M. F.; GERALDES, V. CFD analysis of supercritical antisolvent (SAS) micronization of minocycline hydrochloride. **Journal of Supercritical Fluids**, New York, v. 47, n. 2, p. 247-258, Dec. 2008.

CARVALHO, A. M. M. L. **Efeito da impregnação da madeira de Eucalyptus grandis com sais ignífugos na produção e na qualidade do carvão**. 1997. 79 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidade e uso da madeira**. Brasília: EMBRAPA-CNPQ, 1994. 640 p.

CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para a remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. 2008. 92 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CAVALCANTE JÚNIOR, C. L. **Separação de misturas por adsorção: os fundamentos ao processamento em escala comercial**. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. Não paginado.

CLARKE, E. A.; ANLIKER, R. Organic dyes and pigments. In: HUTZINGER, O. (Ed.). **The handbook of environmental chemistry**. Heidelberg: Springer-Verlag, 1980. v. 3, p. 181-215.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Boca Raton: CRC, 1999. 190 p.

COUTO, G. M. **Utilização da serragem de Eucalyptus sp. na preparação de carvões ativados**. 2009. 89 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

CRAVEIRO, A. A.; FERNANDES, A. G.; ANDRADE, C. H. S.; MATOS, F. J. de A.; ALENCAR, J. W. de. **Óleos essenciais de plantas do nordeste**. Fortaleza: UFC-Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, 1981. 210 p.

DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; SULAK, M. T. Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 13, p. 5368-5373, Sept. 2008.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood and cellulosic chemistry**. New York: M. Dekker, 1991. p. 183-200.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: W. Gruyter, 1984. 613 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: W. Gruyter, 1989. 613 p.

GALVÃO, E. L.; SILVA, D. C. F.; SILVA, J. O.; MOREIRA, A. V. B.; SOUSA, E. M. B. D. Avaliação do potencial antioxidante e extração subcrítica do óleo de linhaça. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 3, p. 551-557, jul./set. 2008.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHMA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption: a system of classification of solution adsorption isotherms and use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, London, v. 11, p. 3974-3992, Oct. 1960.

GONZALEZ, M. T.; REINOSO, R. F.; GARCIA, A. N.; MARCILIA, A. CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions. **Carbon**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 159-165, 1997.

GONZÁLEZ, J. F. S.; ROMÁN, S.; ENCINAR, J. M.; MARTÍNEZ, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 85, n. 2, p. 134-141, Mar. 2009.

GÜRSES, A.; DOGAR, Ç.; KARACA, S.; AÇIKYILDIZ, M.; BAYRAK, R. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 131, n. 1/3, p. 254-259, Apr. 2006.

HAMEED, B. H.; DIN, A. T. M.; AHMAD, A. L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 141, n. 3, p. 819-825, Mar. 2007.

HAYASHI, J.; KAZEHAAYAA, A.; MUROYAMAA, K.; WATKINSON, A. P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, Oxford, v. 38, n. 13, p. 1873-1878, Jan. 2000.

HAYASHI, J.; UCHIBAYASHI, M.; HORIKAWA, T.; MUROYAMA, K.; GOMES, V. G. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with K_2CO_3 . **Carbon**, Oxford, v. 40, n. 15 p. 2747-2752, Apr. 2002.

HERGERT, H. L. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reations. New York: J. Wiley, 1971. p. 267-297.

HILLIS, W. E.; BROWN, A. G. **Eucalyptus for wood production**. Sidney: CSIRO, 1988. 434 p.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, Amsterdam, v. 102, n. 3/4, p. 405-406, Aug. 2001.

JASIENKO-HALAT, M.; KEDZIOR, K. Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide. **Carbon**, Oxford, v. 43, n. 5, p. 944-953, Nov. 2005.

KALDERIS, D.; KOUTOULAKIS, D.; PARASKEVA, P.; DIAMADOPOULOS, E.; OTAL, E.; VALLE, J. O. del; FERNANDEZ-PEREIRA, C. Adsorption of polluting substances on activated carbons prepared from rice husk and sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 144, n. 1, p. 42-50, Oct. 2008.

KAMATOU, G. P. P.; VILJOEN, A. M. A review of the application and pharmacological properties of alpha-bisabolol and alpha-bisabolol-rich oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 87, n. 1, p. 1-7, Jan. 2010.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. **Wood and cellulose**s: industrial utilization, biotechnology, structure and properties. Chichester: E. Horwood, 1987. 1130 p.

KHEZAMI, L.; CHETOUANI, A.; TAOUK, B.; CAPART, R. Production and characterization of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan. **Powder Technology**, Lausanne, v. 157, n. 1/3, p. 48-56, Sept. 2005.

KLEMM, D.; HEUBLEIN, B.; FINK, H.; BOHN, A. Cellulose: biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie International Edition**, Weinheim, v. 44, n. 22, p. 3358-3393, May 2005.

KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 36, n. 6, p. 1202-1211, Mar. 2002.

KRUK, M.; JARONIEC, M. Gas adsorption characterization of orderedorganic-inorganic nanocomposite. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 13, n. 10, p. 3169-3183, Oct. 2001.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Equilibrium data: isotherm parameters and process design for partial and complete isotherm for methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 134, n. 1/3, p. 237-244, June 2006.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 40, n. 9, p. 1361, Sept. 1918.

LEWIN, M.; GOLDSTEIN, I. S. **Wood structure and composition**. New York: M. Dekker, 1991. 488 p.

LIMA, S. R.; OLIVEIRA, G. S. de; MORAIS, S. A. L. de; NASCIMENTO, E. A. do; CHANG, R. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 2, p. 145-155, abr./jun. 2007.

LONGHI, P. R.; SOUZA, A. J. D.; GARCIA, R. F.; PIOVEZAN, V. R. Estudo de caso do processo de extração do óleo essencial da madeira de candeia no sul de minas gerais. **Floresta**, Curitiba, v. 39, n. 3, p. 555-570, jul./set. 2009.

LYUBCHIK, S. I.; LYUBCHIK, A. I.; GALUSHKO, O. L.; TIKHONOVA, L. P.; VITAL, J.; FONSECA, I. M.; LYUBCHIK, S. B. Kinetics and thermodynamics of the Cr(III) adsorption on the activated carbon from co-mingled wastes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 242, n. 1/3, p. 151-158, Aug. 2004.

MACHADO, G. de O. **Preparação e caracterização de CMC e CMC grafitizada**. 2000. 101 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: POTAFÓS, 1989. 201 p.

MAZARO, S. M.; CITADIN, I.; GOUVÊA, A.; LUCKMANN, D.; GUIMARÃES, S. S. Indução de fitoalexinas em cotilédones de soja em resposta a derivados de folhas de Pitangueira. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 7, p. 1824-1829, out. 2008.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, Oxford, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, Feb. 2000.

MOROHOSHI, N. Chemical characterization of wood and its components. In: HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. (Ed.). **Wood and cellulosic chemistry**. New York: M. Dekker, 1991. p. 331-392.

MULLER, C. C.; RAYA-RODRIGUEZ, M. T.; CYBIS, L. F. Adsorção em carvão ativado em pó para remoção de microcistina de água de abastecimento público. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 1, p. 29-38, mar. 2009.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluent and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. **Bioresource Technology**, Essex, v. 72, n. 3, p. 219-229, Sept. 2000.

OLIVEIRA, A. D.; RIBEIRO, I. S. A.; SCOLFORO, J. R. S.; MELLO, J. M.; ACERBI JUNIOR, F. W.; CAMOLESI, J. F. Cadeia de comercialização da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus*). **Cerne**, Lavras, v. 15, n. 3, p. 257-264, jul./set. 2009.

OLIVEIRA, L. C. A.; PEREIRA, E.; GUIMARAES, I. R.; VALLONE, A.; PEREIRA, M.; MESQUITA, J. P.; SAPAG, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 165, n. 1/3, p. 87-94, June 2009.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; BRAND, D.; MOHAN, R.; ROUSSOS, R. Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. **Biochemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 6, n. 2, p. 153-162, Oct. 2000.

PEDRALLI, G.; TEIXEIRA, M. C. B.; NUNES, Y. R. Estudos sinecológicos sobre a candeia (*Vanillosmopsis erythropappa* Schult. BIP) na estação ecológica do Tripui, Ouro Preto, MG. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 21, n. 2, p. 301-306, 1997.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl₃ como agente ativante. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, fev. 2008.

PIS, J. J.; CENTENO, T. A.; MAHAMUD, M.; FUERTES, A. B.; PARRA, J. B.; PAJARES, J. A.; BANSAL, R. C. Preparation of active carbons from coal : part I oxidation of coal. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 47, n. 2, p. 119-138, Mar. 1996.

RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTILHA, C. M.; MARÍN, F. C. On the characterization of acids and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, Oxford, v. 37, n. 8, p. 1215-1221, Jan. 1999.

ROBINSON, T.; MC MULLAN, G.; MARCHNT, R.; NIZAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment tecnologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, Essex, v. 77, n. 3, p. 247-255, May 2000.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABINO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, Seattle, v. 76/77, n. 1, p. 271-294, July 1998.

RODRIGUEZ-REINOSO, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. **Carbon**, Oxford, v. 36, n. 3, p. 159-175, 1998.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications**. London: Academic, 1999. 18 p.

ROYER, B.; CARDOSO, N. F.; LIMA, E. C.; VAGHETTI, J. C. P.; SIMON, N. M.; CALVETE, T.; VESES, R. C. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions—Kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 164, n. 2/3, p. 1213-1222, May 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: J. Wiley, 1984. 464 p.

SANTOS, A. S.; ANDRADE, E. H. A.; ZOGHBI, M. G. B.; LUZ, A. I. R.; MAIA, J. G. S. Sesquiterpenes on Amazonian piper species. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 28, n. 2, p. 127-130, abr./jun. 1998.

SANTOS, R. C.; MENDES, L. M.; MORI, F. A.; MENDES, R. F. Aproveitamento de resíduo da madeira de candeia (*Eremanthus erythropappus*) para produção de painéis cimento-madeira. **Cerne**, Lavras, v. 14, n. 3, p. 241-250, jul./set. 2008.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 79 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo.

SCHUCHARDT, U.; BIANCHI, M. L.; GONÇALVES, A. R.; CURVELO, A. A. S.; BISCOLLA, F. C.; PERES, L. O. Piassava fibers (*Attalea funifera*) chemical analysis extraction and reactivity of its lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucharest, v. 29, n. 6, p. 705-712, Nov./Dec. 1995.

SCOLFORO, J. R. S.; OLIVEIRA, A. D. de; DAVIDE, A. C. **Manejo sustentado das candeias *Eremanthus erythropappus* (DC.) MacLeish e *Eremanthus incanus* (Less.) Less.** Lavras: UFLA, 2005. 18 p.

SCOLFORO, J. R. S.; OLIVEIRA, A. D. de; DAVIDE, A. C.; MELLO, J. M. de; ACERBI JUNIOR, F. W. **Manejo sustentável da candeia *Eremanthus erythropappus* e *Eremanthus incanus***. Lavras. UFLA/FAEPE, 2002. 350 p. Relatório Técnico Científico.

SENTHILKUMAAR, S.; VARADARAJAN, P. R.; PORKODI, K.; SUBBHURAAM, C. V. Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 284, n. 1, p. 78-82, Apr. 2005.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SJÖSTRÖM, E. Wood polysaccharides. In: _____. **Wood chemistry, fundamentals and applications**. New York: Academic, 1981. Chap. 3, p. 51-70.

STRAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 82, n. 1, p.79-85, July 2005.

TEIXEIRA, M. C. B.; NUNES, Y. R. F.; MAIA, K. M. P.; RIBEIRO, R. N. Influência da luz na germinação de sementes de candeia (*Vanillosmopsis erythropappa* Shuh. Bip.). In: ENCONTRO REGIONAL DE BOTÂNICA, 28., 1996, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: SBB/PUC-MG, 1996. p. 35-41.

TRUGILHO, P. F.; BIANCHI, M. L.; ROSADO, S. C. da S.; LIMA, J. T. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de Eucalyptus. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, n. 73, p, 55-62, mar. 2007.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood**: structure, properties, utilization. New York: Chapman & Hall, 1991. p. 309-339.

VENTURIM, J. B. **Gestão de resíduos orgânicos produzidos no meio rural: o caso do beneficiamento do café**. 2002. 101 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

VICTORIO, C. P.; LAGE, C. L. S.; KUSTER, R. M. Flavonoid extraction from *Alpinia zerumbet* (Pers.) Burt et Smith leaves using different techniques and solvents. **Eclética Química**, Araraquara, v. 34, n. 1, p. 19-24, 2009.

WANG, Z. M.; KANO, H.; KANEKO, K.; LU, G. Q.; DO, D. Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment. **Carbon**, Oxford, v. 40, n. 8, p. 1231-1239, July 2002.

YAVUZ, R.; AKYILDIZ, H.; KARATEPE, N.; ÇETINKAYA, E. Influence of preparation conditions on porous structures of olive stone activated by H_3PO_4 . **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 1, p. 80-87, Jan. 2010.

CAPITULO 2

REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO GRAXO CATALISADA POR $H_3PMO_{12}O_{40}$ SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO

1 RESUMO

O biodiesel apresenta como características ser renovável e biodegradável, produzido a partir de óleos e gorduras vegetais ou animais, e ainda gerador de emprego e renda para agricultores. A produção do biodiesel pode ser feita por reações de transesterificação e/ou esterificação, sendo esta última, viável, quando se tem matéria prima com alto teor de ácidos graxos livres. A rota catalítica heterogênea evita os inconvenientes da catálise homogênea utilizada atualmente, reduzindo a quantidade de efluentes aquosos gerados no processo e permitindo a reutilização dos catalisadores. Neste trabalho foram produzidos vários catalisadores utilizando o heteropolíácido $H_3PMO_{12}O_{40}$ (HPMo) suportado em carvões ativados, produzido com o resíduo da candeia e carvão ativado comercial. Os catalisadores foram preparados por meio de impregnação em solução aquosa. Produziu-se vários catalisadores, utilizando proporção de 1:1 e 1:0,1 CA/HPMo, tratamentos térmicos de 100, 200 e 250°C em tempos de 1 e 2 h e HPMo comercial e sintetizado no laboratório. Os catalisadores foram caracterizados pela obtenção do perfil de estabilidade térmica (TG), FTIR, SEM, EDS, área BET e Raios X. Após, os materiais foram testados em reações de esterificação. Nos testes catalíticos para as reações de esterificação do ácido láurico com metanol empregou-se teores de 20 e 5% de catalisador, a 70°C e monitoradas até 10 h. Realizou-se também testes de reuso e de lixiviação. A quantificação dos ésteres obtidos nas reações foi feita por cromatografia em fase gasosa. Os catalisadores apresentaram boa estabilidade térmica, dados de raios X indicaram uma alta dispersão do HPMo no suporte. Os resultados obtidos mostraram conversões satisfatórias em 2h utilizando 5% em massa de catalisador para um dos materiais produzidos. Um maior tratamento térmico, maior teor de impregnação de HPMo e utilização de suporte com alta área foram os parâmetros que geraram o catalisador mais eficaz. Os catalisadores apresentaram uma desativação significativa quando reutilizados diretamente, devido, provavelmente, a lixiviação do HPMo.

**ESTERIFICATION REACTION OF FATTY ACID CATALYSED BY
H₃PMo₁₂O₄₀ SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON**

2 ABSTRACT

The use of biodiesel as fuel is advantageous because it is renewable, biodegradable and also generates employment and income for farmers. Despite environmental advantages, the cost of the production of biodiesel is high. The biofuel can be produced by transesterification and/or esterification reactions. The latter reaction would be viable, if raw material with high content of free fatty acids is used. The heterogeneous catalytic route of biodiesel production avoids the disadvantages of the homogeneous ones, reducing the amount of aqueous effluent generated in the process and allowing the reuse of catalysts itself. In this work, we produced catalysts using H₃PMo₁₂O₄₀ (commercial and synthesized in the laboratory) supported in Candeia and commercial ACs. The catalysts were produced using 1:1 and 1:0,1 CA/HPMo ratio, heat treatments at 100, 200 and 250°C during 1 and 2 h. The materials were characterized by thermogravimetric analysis (TG), FTIR, SEM, EDS, BET surface area and X Ray. The catalysts prepared in this work were tested in esterification reactions of lauric acid with methanol. The reactions were carried out in a 10 mL sealed vial using 20 or 5wt% of catalyst, 1:50 (molar ratio) lauric acid/methanol at 70°C. Each reaction was monitored for 10 h. The esters produced in the reactions were quantified by GC-FID. Tests of reuse and leaching of the catalysts also were carried out. The catalysts showed good thermal stability, X Ray data indicated a high dispersion of HPMo on the support. The results also showed high conversions of the lauric acid in 2 h using 5wt% of catalyst. A higher heat treatment (250°C), 1:1 CA/HPMo ratio of impregnation and the use of a high surface area support were the parameters that generated the most effective catalyst. A significant deactivation of the catalyst was observed when it was reused directly (without previous treatment).

3 INTRODUÇÃO

O biodiesel é produzido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e também por gorduras animais e óleos usados para a cocção de alimentos. Pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. A reação de esterificação torna-se atrativa no momento que matérias-primas contendo elevados teores de ácidos graxos livres, como por exemplo, borras industriais, óleos vegetais com elevados teor de acidez, óleos residuais, entre outras podem ser utilizadas para a produção de biodiesel.

Nas reações de esterificação via catálise ácida geralmente utilizam-se como catalisadores ácidos minerais, como H_2SO_4 , em fase homogênea. No entanto, catalisadores heterogêneos tem se apresentado como uma alternativa potencial, pois seu uso além de diminuir o impacto ambiental pode tornar o processo de produção mais viável.

Os heteropoliácidos são uma classe de compostos muito utilizada como catalisadores em reações ácido/base e de oxidação. Esses catalisadores podem ser usados tanto em fase homogênea como heterogênea devido às suas propriedades especiais, como possuir uma alta solubilidade em água e em solventes orgânicos e uma alta estabilidade térmica. Nesse contexto, esse trabalho teve como objetivo preparar catalisadores heterogêneos utilizando heteropoliácido suportado em carvões ativados, produzidos a partir de resíduos e carvão comercial, e utilizar esses catalisadores em reações de esterificação de ácido graxo.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Biodiesel

A crise do petróleo que se instaurou nas últimas décadas, aliada ao aumento da demanda por combustíveis e à crescente preocupação com o meio ambiente, preconizou a busca por fontes alternativas de energia no Brasil e no mundo. As pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de combustíveis que possam substituir os derivados do petróleo, o que coloca a biomassa em um papel de destaque, em razão da sua natureza renovável, ampla disponibilidade, biodegradabilidade e baixo custo (Pousa et al., 2007b; Suarez et al., 2007).

Estima-se que 80 % de toda a energia consumida pela humanidade sejam provenientes dos derivados de combustíveis fósseis. A utilização incessante destes combustíveis libera para a atmosfera material particulado de carbono ou fuligem e gases tóxicos tais como: monóxido de carbono, óxido de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Lima, 2005).

A pressão mundial sobre o uso de combustíveis não renováveis levou alguns países industrializados a assumirem metas de redução de emissão dos gases na atmosfera. A Convenção realizada em Copenhague, Dinamarca, em 2009 teve como uma das metas redução de emissões de carbono, na qual o Brasil se compromete a ter uma redução entre 36% e 39% em relação às projeções para 2020 (Camara, 2010).

Como exemplo de energia renovável tem-se o biodiesel, biocombustível produzido a partir da reação de óleos vegetais e/ou gorduras de animais com alcoóis de cadeia curta, considerado uma alternativa ao diesel de petróleo (Parente, 2003).

O biodiesel possui propriedades reológicas e energéticas que se assemelham as do diesel mineral (Loterio et al., 2005). Os motores movidos a

biodiesel possibilitam uma redução de 11 % a 53 % na emissão de monóxido de carbono (CO) e os gases da combustão não apresentam dióxido de enxofre (SO₂), um dos causadores da chamada “chuva ácida” (Menconi, 2000). O biodiesel, também reduz a emissão de particulados, assim como ameniza o desgaste da bomba injetora devido ao seu efeito lubrificante (Ferreira, 1998). Pode ser usado em motores do ciclo diesel sem necessitar de modificações para este fim.

A ANP estima que a atual produção brasileira de biodiesel seja da ordem de 176 milhões de litros anuais (Biodieselbr, 2010). A saber, o consumo atual de diesel no Brasil é de 40 bilhões de litros.

Biocombustíveis podem ser preparados a partir da transesterificação de triglicerídeos de origem vegetal ou animal, da esterificação de ácidos graxos e do craqueamento térmico de óleos e gorduras. Dentre os processos de produção de biodiesel conhecidos, o mais utilizado é a transesterificação, que é alcoólise de triglicerídeos via catálise básica homogênea, utilizando álcoois de cadeias curtas, comumente metanol ou etanol, cujos produtos são ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos e glicerol (Canakci, 2007).

Entretanto, essa rota de produção de biodiesel apresenta algumas desvantagens como: (i) a presença de ácidos graxos livres nos óleos vegetais que pode inviabilizar a transesterificação por meio de catálise básica devido à saponificação desses ácidos e consumo dos catalisadores; (ii) a dificuldade de separação do glicerol do meio reacional; e (iii) o alto custo de produção que está principalmente relacionado ao preço da matéria prima utilizada (Marchetti et al., 2007b).

Além disso esse processo tradicional de produção ocorre em condições que agridem ao meio ambiente, pois grande quantidade de efluentes é gerada na separação dos ésteres da fase contendo o glicerol e na neutralização do catalisador residual nos produtos obtidos.

4.2 Produção de biodiesel

O maior empecilho atualmente para a comercialização do biodiesel são os altos preços das matérias primas oleaginosas, em maior extensão do que por limitações tecnológicas ou de processamento.

Além dos custos da matéria prima para obtenção do biodiesel, o aumento na demanda por óleos para sua produção dificilmente poderá ser atendido pela soja ou outros cereais como milho ou canola, uma vez que demandaria uma larga extensão de terra agriculturável. Uma produtividade melhor é alcançada com o uso de palmáceas, tidas por muitos especialistas em produção agrícola como as únicas viáveis hoje para atender programas de biodiesel em larga escala com baixo impacto na produção de alimento, no entanto palmáceas apresentam alto teor de ácidos graxos livres (Suarez et al., 2009).

O cultivo de microalgas também é promissor para a produção de biocombustíveis, porém dificuldades fazem com que o custo de produção de óleo a partir do cultivo de algas seja hoje 20 vezes superior ao custo a partir da soja, não havendo previsão para que nos próximos anos esta tecnologia possa ser usada em larga escala (Torrey, 2008).

Outras matérias primas que têm sido apontadas para a obtenção de biodiesel são os materiais graxos residuais, tanto de origem doméstica quanto industrial. As gorduras animais resultantes, principalmente do abate de gado, aves e suínos são matérias primas mais disponíveis hoje e estão sendo usadas para a produção de biodiesel em escala comercial no Brasil, onde sobram cerca de 500 mil toneladas de gorduras provenientes do abate de animais (Suarez et al., 2009).

Uma das tentativas de aumentar a competitividade da produção envolve o uso de matérias-primas de baixo custo, as quais são consideradas de “baixa qualidade” devido ao alto e variável conteúdo de ácidos graxos livres como, por

exemplo, óleos utilizados em processos de fritura, óleos vegetais brutos (não refinados), entre outros. Porém, esses materiais não são adequados ao processo de transesterificação alcalina, tornando quase obrigatória a purificação dos mesmos através dos processos de refino químico (neutralização com NaOH, centrifugação/lavagem com água, centrifugação/secagem sob vácuo) ou refino físico (destilação dos ácidos graxos sob alto vácuo e alta temperatura). A aplicação do processo de refino, neste caso, requer alto investimento adicional em instalações industriais e agrega custo adicional à matéria-prima (Shu et al., 2007).

Alternativamente, esses óleos podem ser submetidos a processos que combinam a catálise ácida e alcalina, geralmente nessa ordem, mas também na ordem inversa permitindo a transformação completa de triglicerídeos e ácidos graxos livres nos ésteres desejados (Ramadhas et al., 2005; Veljkovic et al., 2006; Samios et al., 2009).

A esterificação de ácidos graxos livres apresenta-se como uma solução viável para alguns problemas. Nessa reação, não há formação de glicerol e a matéria prima utilizada tem custo menor (borra ácida e óleo bruto com alto teor de ácidos graxos livres). São reportados na literatura diversos estudos de sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos para reações de esterificação de ácidos graxos. (Jackson et al., 2006; Li et al., 2010; Cardoso et al., 2009).

Esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água (Figura 1). Essa reação, em temperatura ambiente, é lenta, no entanto os reagentes podem ser aquecidos na presença de um ácido mineral para acelerar o processo. Pode-se facilitar a reação utilizando excesso de álcool.



FIGURA 1 Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).

O ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster).

Processos de esterificação são importantes na produção de ésteres de interesse comercial principalmente nas áreas de solventes, extractantes, diluentes, plastificantes, surfactantes, polímeros, essências e fragrâncias, herbicidas e pesticidas (Solomons & Fryhle, 2005).

No caso do biodiesel, o processo de obtenção, através da esterificação, é dado pela reação entre um ácido graxo um álcool de cadeia curta em presença de um catalisador (ácido), resultando em um éster de ácidos graxos e água (Figura 2).

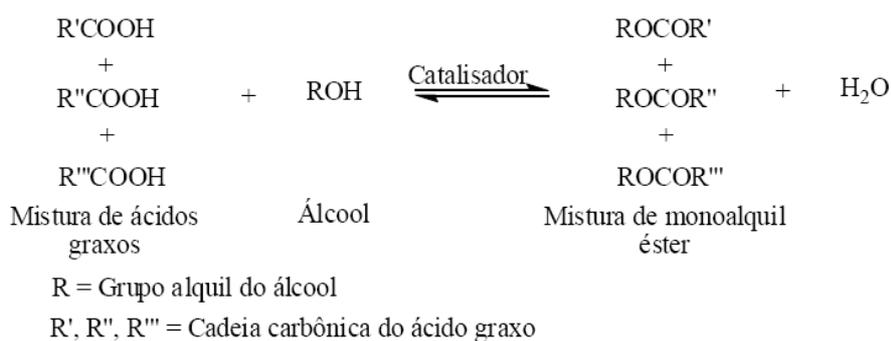


FIGURA 2 Reação de esterificação de ácidos graxos

A Figura 3 mostra que os catalisadores promovem essencialmente a protonação do oxigênio da carbonila no grupo carboxílico (1) e (2), ativando desse modo o ataque nucleofílico por um álcool (3) formando um intermediário tetraédrico (4) e (5). Finalmente a desprotonação deste complexo intermediário resulta no éster (6) (Liu et al., 2006).

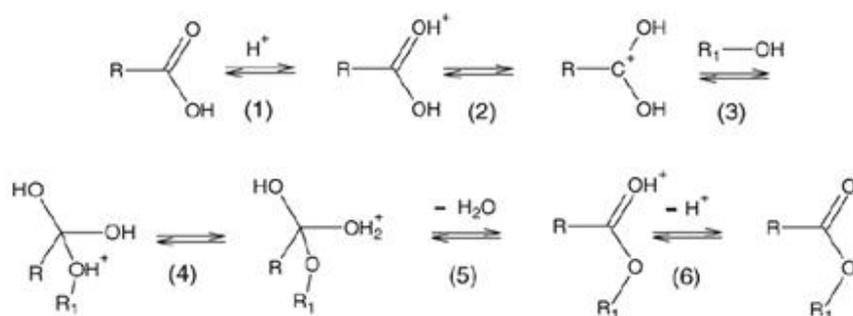


FIGURA 3 Mecanismo de esterificação com emprego de catalisador ácido de Brønsted

Em matérias primas, para a produção de biodiesel, pode ser aplicada uma primeira etapa de esterificação por catálise ácida como um pré tratamento convertendo os ácidos graxos em biodiesel, dessa forma se reduz a acidez para uma segunda etapa onde poderão ser transesterificados por catálise alcalina os triglicerídeos remanescentes (Figura 4). A aplicação sequencial destas duas reações constitui um processo “two-step” para a produção de biodiesel partindo de óleos ou gorduras com alto teor de AG (Ramadhas et al., 2005; Volz et al., 2007).

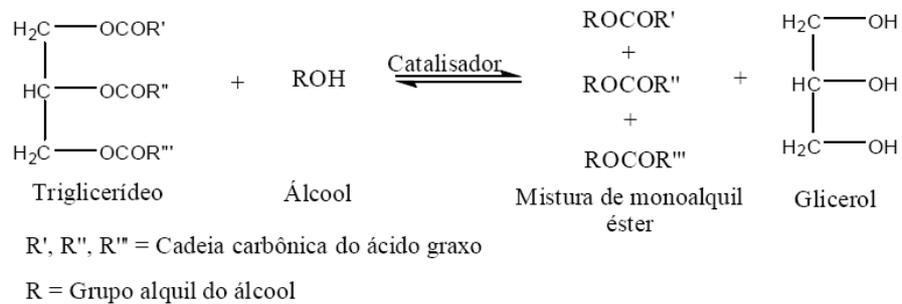


FIGURA 4 Esquema de transesterificação de triglicerídeos para produção de biodiesel.

Os principais fatores que influenciam a esterificação são o excesso de um dos reagentes e o uso de catalisadores, usualmente H_2SO_4 e HCl . Estes aceleram a reação e observa-se um aumento do rendimento. Uma desvantagem é a corrosão de equipamentos com o uso de ácidos mineirais, além do que se utilizados em excesso necessitarão ser neutralizados após a reação o produz uma considerável quantidade de sais para serem descartados (Parida et al., 2007).

Uma alternativa a esse processo é usar sólidos ácidos, além de evitar danificar os equipamentos, facilitam a purificação dos produtos, possibilitando a reutilização do catalisador sólido e minimizam a geração de resíduos. Um processo mais limpo e ambientalmente correto pode ser obtido através da catálise heterogênea (Loterio et al., 2005).

A opção pela catálise ácida homogênea ou sólidos ácidos como catalisadores heterogêneos caso a matéria prima seja constituída essencialmente ou na sua maioria por ácidos graxos, independentemente da origem dos lipídeos (Dabdoub et al., 2009) torna-se uma alternativa viável para produção de biodiesel.

Os sistemas homogêneos, usualmente utilizam como catalisadores ácidos minerais fortes, sendo associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificuldades para sua separação dos produtos. Já os sistemas heterogêneos apresentam menores rendimentos devido à problemas de transferência de fase dos reagentes. Assim, um desafio tecnológico para o desenvolvimento do processo de obtenção de biodiesel por esterificação de ácidos graxos é o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogêneos que apresentem alta atividade, fácil separação dos produtos e que não apresentem corrosividade (López et al., 2005).

4.3 Catalise heterogênea

Um catalisador heterogêneo é um material que está em uma fase diferente da dos reagentes. Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos, usados em reações em fase gás ou líquido (Atkins & Loretta, 2001).

A principal razão para considerar a catálise heterogênea em um processo industrial é a facilidade de separação do catalisador após a reação. Processos de separação representam mais da metade do total investimento em equipamentos para as indústrias químicas e de combustível. Não é um exagero que os custos de separação são um fator decisivo na análise final de um novo processo. A facilidade de separação de catalisadores sólidos pode então ser uma vantagem decisiva. No entanto, estes catalisadores devem também ser altamente seletivos para garantir a relação custo-eficácia do processo (King, 2007).

4.3.1 Os catalisadores empregados na produção de biodiesel

Os catalisadores heterogêneos podem ser empregados na síntese do biodiesel com notórias vantagens técnicas e ambientais, pois facilitam a

purificação dos produtos, possibilitam a reutilização do catalisador sólido e minimizam a geração de resíduos (Faria et al., 2003; Reis et al., 2003; López et al., 2005).

A reação de transesterificação na catálise heterogênea do tipo gás sólido se processa da seguinte forma: na mistura reacional o triglicerídeo e o álcool sofrem uma difusão para a fase gás, depois suas moléculas são adsorvidas na superfície do catalisador, onde se encontra os sítios ativos que vão processar a reação, Figura 5. Em seguida acontece uma adsorção dissociativa das moléculas do triglicerídeo e do álcool. Após a adsorção dissociativa há uma difusão na superfície do catalisador ocorrendo a reação com os compostos dissociados formando o produto (ésteres e o subproduto glicerina) que são desorvidos para o meio reacional, isso acontece sucessivamente até consumir todas as moléculas do triglicerídeo com o álcool que está em excesso encerrando assim o ciclo da reação.

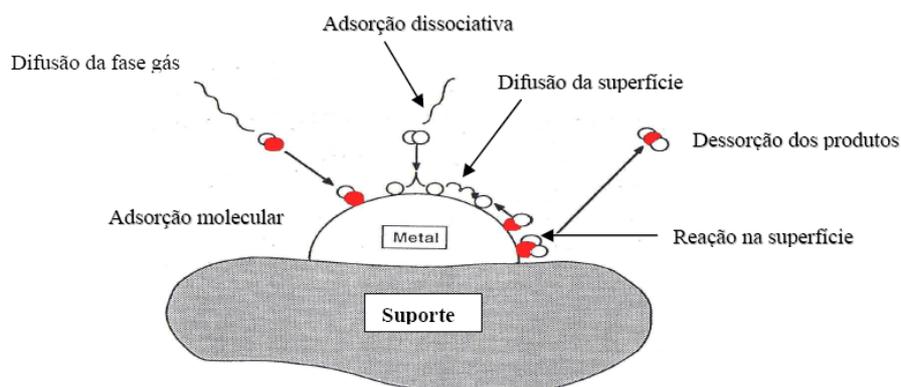


FIGURA 5 Mecanismos da reação catalítica heterogênea.
Fonte: Mouzinho, 2007.

Muitas classes de compostos químicos têm sido testadas como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel, seja por processos de esterificação e/ou transesterificação. Pode-se citar zeólitas, resinas de troca iônica (Reis et al., 2003; Shibasaki-Kitakawa et al., 2007; Marchetti et al., 2007a), óxidos inorgânicos (Karmee & Chadha, 2005; Granados et al., 2007; Yang & Xie, 2007; Mac Leod et al., 2008), guanidinas (Schuchardt et al., 1998), complexos (Silveira Neto et al., 2007), superbases (Li et al., 2007), dentre outros.

Xie et al. (2006) utilizaram nitrato de potássio impregnado em óxido de alumínio como catalisador heterogêneo para produção de biodiesel. O nitrato de potássio foi impregnado em alumina pelo método da solução aquosa, seguido de aquecimento a 120 °C por 16 h. Antes de cada alcoólise, o catalisador foi aquecido tipicamente a 500 °C por 5 h. Foram testadas diferentes concentrações de KNO₃ suportado em Al₂O₃. O melhor rendimento encontrado foi 87 %, utilizando-se razão molar 15:1 (metanol e óleo de soja, respectivamente), aquecimento sob refluxo por 7 h e 6,5 % de um catalisador contendo 35 % de KNO₃ suportado em alumina.

Karmee & Chadha (2005) utilizaram o óxido de zinco e as zeólitas H β e montmorilonita K-10 como catalisadores heterogêneos para obtenção de biodiesel metílico a partir do óleo de *Pongamia pinnata*. Os melhores resultados foram 47, 59 e 83 % com os catalisadores montmorilonita K-10 e zeólitas H β e óxido de zinco, respectivamente, quando as condições de reação corresponderam a uma razão molar álcool:óleo de 10:1 e aquecimento a 120 °C por 24 h.

Narasimharao et al. (2007) sintetizaram sais de heteropolitungstatos pertencentes à série Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (x = 0,9 - 3) para uso como catalisador em reações de esterificação metílica do ácido palmítico e transesterificação metílica da tributirina. Para valores de “x” de 2,3, houve conversão total na esterificação metílica do ácido palmítico após 6 h de reação, a 60 °C, mediante adição ao

reator de 50 mg de catalisador, 0,01 mol de ácido palmítico, 0,3026 mol de metanol e 2,5 mmol de éter hexílico.

Serio et al. (2007) utilizaram fosfato de vanádio como catalisador heterogêneo em reações de metanólise do óleo de soja. Os resultados mostraram que este catalisador pode ser facilmente regenerado por calcinação ao ar e que a perda de atividade catalítica se deve à progressiva redução de espécies V^{5+} , V^{4+} e V^{2+} . Foram realizados estudos cinéticos em três temperaturas distintas, 120, 150 e 180 °C. Os resultados mostraram que rendimentos da ordem de 80 % foram obtidos a 180 °C após 30 min de reação. Os rendimentos obtidos a 150 e 120 °C foram de, respectivamente 80 e 52 %. Em cada experimento, foram utilizados 1,55 g de óleo, 1,55 g de metanol e 0,1 g de catalisador.

Nakagaki et al. (2008) utilizaram o molibdato de sódio (Na_2MoO_4) na metanólise do óleo de soja. Foram obtidos rendimentos da ordem de 96 % com RM 54:1, com 10 % de catalisador a 120 °C por 3 h.

Caetano et al. (2008) realizaram a esterificação do ácido palmítico com metanol usando ácido fosfotúngstico, ácido fosfomolibdico e ácido sílico túngstico imobilizado pela técnica sol-gel na sílica, a 60 °C. Obteve uma série de catalisadores à base de sílica com diferentes quantidades de PW em massa de 2,5 % a 8,4 %. Foi observado que a PW-sílica2 (impregnado com uma concentração de ácido fosfotúngstico de 4,2 %) mostrou uma atividade catalítica maior na esterificação do ácido palmítico com metanol. O melhor rendimento obtido foi na reação que utilizou-se a PW-sílica2, que após 30 horas de reação do metanol com o ácido palmítico, atingiu-se conversão de 100%.

Abd-El-Wahab & Said (2005) suportaram diferentes proporções do ácido fosfomolibdico na sílica gel (1 a 30 % em massa) e promovidos com hidróxido de metal alcalino. Foram preparadas por um método de impregnação e calcinadas a 350 °C por 4 horas. Os resultados revelaram claramente que o uso

de 10 % em massa do catalisador mostrou rendimento máximo na produção de acetato de etila, atingindo uma conversão de 99 % após 2 horas de reação.

Pousa et al. (2007a) estudaram o desempenho de óxido de estanho (SnO) como catalisador heterogêneo, em reações de esterificação de ácidos graxos oriundos do óleo de soja. Os resultados obtidos deste trabalho mostraram que a utilização deste tipo de catalisador conduz a uma atividade catalítica significativa e que o aumento da quantidade de catalisador, a elevação da temperatura e o aumento do tempo de reação levam ao aumento dos rendimentos reacionais.

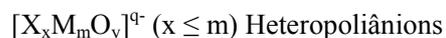
Cardoso (2008) utilizando como catalisador $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na razão 1:10, catalisador/substrato e 1:120 ácido linoléico/álcool, atingiu uma conversão de 87% em 720 minutos de reação.

4.4 Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos (HPAs) são substâncias químicas que fazem parte da classe dos polioxometalatos (POMs). Os POMs são de grande representatividade e tiveram seus estudos iniciados em 1826 por Jöns Jakob Berzelius, quando descreveu a formação de um precipitado de coloração amarela após adicionar molibdato de amônio a ácido fosfórico em condições favoráveis. O composto é conhecido como 12-molibdofosfato de amônio $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (Pope, 1983). A partir daí foi grande o interesse de vários pesquisadores na síntese desse tipo de composto. Em 1910, já havia sido reportado cerca de 60 diferentes tipos de heteropoliânions, possibilitando a produção de 100 tipos de heteropolissais (Pope, 1983).

Os POMs são distinguidos com base na sua composição química em isopoliânions e heteropoliânions, os quais devem ser representados pelas fórmulas gerais:





Onde M é o poliátomo e X o heteroátomo, localizado no centro do poliânion. De modo geral, M pode ser tungstênio, molibdênio, vanádio, nióbio ou misturas desses elementos nos mais altos estados de oxidação e X pode ser um elemento dos grupos 1 ao 17 da tabela periódica.

A Figura 6 mostra um diagrama de classificações dos polioxometalatos, que podem ser divididos em: isopoliânion, sendo as espécies que não possuem heteroátomos e heteropoliânion, aquelas constituídas de heteroátomos. Por sua vez, este é dividido em heteropoliácido, que são as espécies de formas ácida (abreviado por HPAs) e heteropolissais.

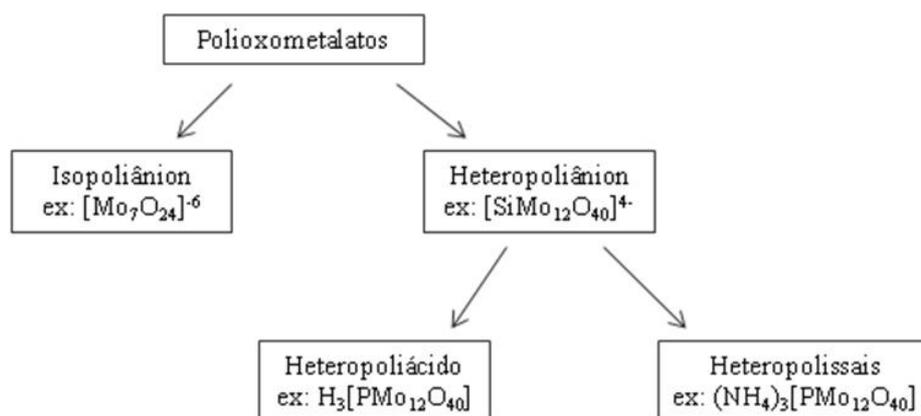
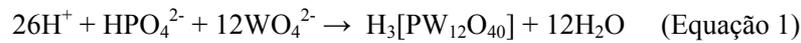


FIGURA 6 Classificação dos polioxometalatos.

POMs são formado a partir da condensação de oxoânions em solução aquosa e a forma ácida dessas espécies é chamada de heteropoliácidos (HPAs) como exemplificado na equação 2.1.



Pauling (1929) apresentou um trabalho teórico sobre as propriedades dos heterocompostos. Ele sugeriu que três octaedros do tipo MO_6 eram compartilhados pelas arestas formando uma tríade $\text{M}_3\text{O}_{13}^{8-}$ e o heteroátomo estaria ligado a quadro tríades, coordenado tetraedricamente por quatro oxigênios. Por exemplo, no PO_4^{3-} , cada um dos quatro átomos de oxigênio seria substituído por um grupo das tríades, e cada uma destas compartilharia os três outros átomos de oxigênio com as outras tríades vizinhas (Figura 7) (Cotton, 1962).

Keggin (1933) obteve definitivamente o padrão de difração de raios X do ácido 12-tungstofosfórico, confirmando assim, a sugestão feita por Pauling (1929) (Pope, 1983).

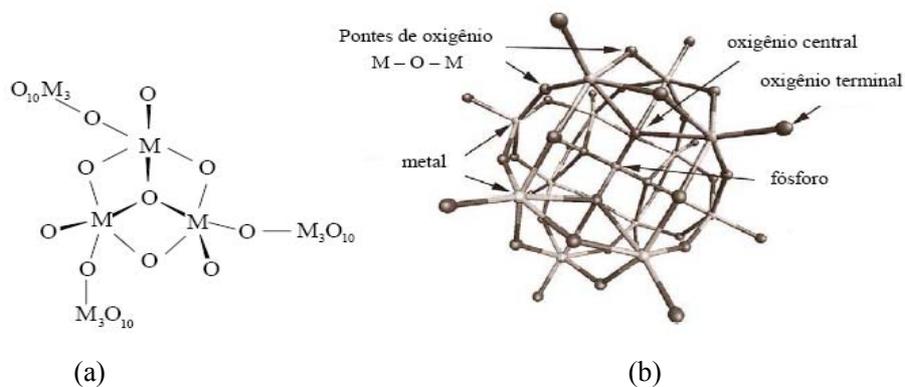


FIGURA 7 a) O grupo M_3O_{10} da estrutura de Keggin b) A estrutura de Keggin dos heteropoliácidos.

Na Tabela 1 apresenta-se um resumo das principais estruturas, suas fórmulas gerais e os principais heteroátomos formadores de cada uma.

TABELA 1 Principais estruturas de polioxometalatos

Fórmula	Estrutura	Heteroátomos
$XM_{12}O_{40}$	Keggin	$P^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+}$
$XM_{12}O_{42}$	Silverton	Ce^{4+}, Th^{4+}
$X_2M_{18}O_{62}$	Dawson	P^{5+}, As^{5+}
XM_9O_{32}	Waugh	Mn^{4+}, Ni^{4+}
XM_6O_{24}	Anderson	Te^{6+}, I^{7+}

A síntese dos HPAs é feita, comumente, a partir dos oxoânions dos elementos envolvidos, tais como molibdatos, vanadatos e fosfatos. Estes sais são dissolvidos em água e, quando a acidificação desta solução é obtida, o HPA é formado. A separação dos HPAs da solução pode ser realizada por precipitação ou por extração com éter (Kozhevnikov, 2002).

Os HPAs são bastante estáveis até 300-400 °C, dependendo de sua composição, e permitem operação sob condições mais amenas. A estabilidade térmica dos compostos Keggin, definida como a temperatura em que todos os cátions dos ácidos são perdidos diminui na ordem: $H_3PW_{12}O_{40}$ (465 °C) > $H_4SiW_{12}O_{40}$ (445 °C) > $H_3PMo_{12}O_{40}$ (375 °C) > (350 °C), sendo o $H_3PW_{12}O_{40}$ o ácido mais forte e o mais estável (Kozhevnikov, 2007).

Os HPAs são extremamente solúveis em água e solventes orgânicos como alcoóis, éteres, etc., mas não são solúveis em solventes apolares como benzeno ou éter de petróleo. Sais de HPAs com cátions grandes como Cs^+ , Ag^+ ,

Ti⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, NH⁴⁺, K⁺, Rb⁺, etc., são insolúveis. Contudo, excetuando-se sais de Cs⁺, podem ser solubilizados com aquecimento. Sais de cátions pequenos são solúveis (Kozhevnikov, 2002).

A acidez dos HPAs é mais forte do que a de catalisadores ácidos sólidos convencionais, na ordem decrescente: H₃PW₁₂O₄₀ > H₄SiW₁₂O₄₀ > H₃PMo₁₂O₄₀ > H₄SiMo₁₂O₄₀ (Kozhevnikov, 2007). Os ácidos HPAs são mais uniformes, mais ativos e mais fáceis de serem controlados do que outros catalisadores ácidos sólidos.

Embora várias estruturas sejam conhecidas atualmente a maioria das aplicações catalíticas utiliza as estruturas Keggin, Figura 8, especialmente para a catálise ácida (Kozhevnikov, 2007).

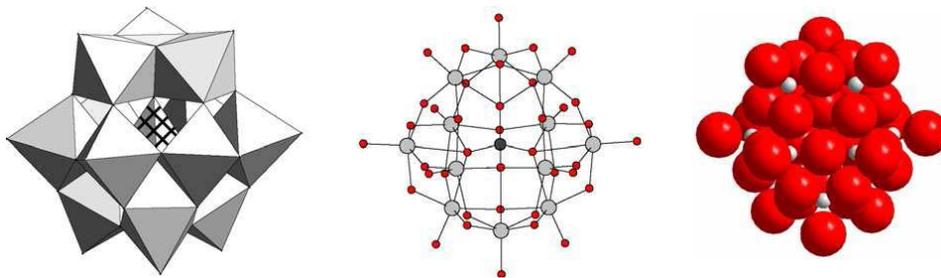


FIGURA 8 A estrutura do heteropoliânion Keggin representadas no poliedro (esquerda), átomos ligados (meio) e espaços preenchidos (direita). Fonte: Pope (1983).

Os HPAs têm sido amplamente utilizados em uma grande variedade de reações por possuírem propriedades catalíticas ácida e de oxi-redução. HPAs são ácidos de Brønsted fortes e sua acidez é maior do que a de sólidos ácidos tradicionais como muitas zeólitas e óxidos mistos. Além disso, eles são considerados superácidos por muitos pesquisadores. Há muitos registros de

processos catalíticos envolvendo heteropoliácidos sólidos em fase líquida (Okuhara et al., 1996; Kengaku et al., 1998; Devassy et al., 2005).

Impregnar os heteropoliácidos sólidos em suportes é importante para catálise, porque a área de superfície de um HPA não suportado geralmente é muito baixa (1-10 m²/g). Geralmente, heteropoliácidos interagem fortemente com os suportes que apresentam baixos níveis de carga. Substâncias ácidas ou neutras como SiO₂, carvão ativado, resinas de troca iônica, etc., são suportes adequados, mas por outro lado, suportes sólidos básicos como Al₂O₃ e MgO tendem a decompor os heteropoliácidos (Kozhevnikov, 2002).

Carvão ativado, sílica, titânia, zircônia ou óxidos mistos são excelentes suportes para heteropoliácidos, pois preservam a unidade Keggin até uma temperatura alta de calcinação. Encontrar um suporte capaz de segurar e disseminar o HPA em sua estrutura é de grande interesse prático porque a atividade catalítica está relacionada com a maior área de superfície possível e uma boa estabilidade térmica dos heteropoliânions apoiados (Damyanova et al., 2003).

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Síntese do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$

O heteropoliácido $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo) ácido 12-fosfomolibdico foi preparado a partir de fosfato dibásico de sódio NaH_2PO_4 (2,5 mmol) e molibdato de sódio $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30,0 mmol) que foram dissolvidos em separado, de modo que a quantidade total de água utilizada foi de 30,0 mL para a formação de 2,5 mmol de HPMo. Em seguida juntaram-se as soluções e acidificou-se a pH 2 com H_2SO_4 98% gota a gota. A solução acidificada foi mantida sob refluxo durante 1h.

Extraiu-se o HPMo produzido em funil de separação com 50 mL de éter e 6 mL de H_2SO_4 98%. Ao extrato etéreo foi adicionado água e o éter foi evaporado. O HPMo obtido foi cristalizado, seco em estufa a 105 ± 5 °C por 3 h e estocado (Passoni, 1998).

Utilizou-se também o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo) comercial Vetec.

5.2 Caracterizações do HPMo

5.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas sob fluxo de 150 mL min^{-1} de ar sintético em um analisador termomecânico Shimadzu DTG - 60 AH. As amostras foram aquecidas de 40 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} .

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia do material foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. A amostra, colocada sobre a superfície do suporte de alumínio

coberta com fita de carbono dupla face, foi coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador Balzers SCD 050.

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O HPMo foi analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans. As análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr (3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000.

5.2.4 Difractometria de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X da Phillips, com variação angular (2θ). As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Co ($\lambda=1,78897 \text{ \AA}$). A velocidade de varredura utilizada foi de $1^\circ\theta \text{ min}^{-1}$, empregando-se variação angular de 5° a 60° .

5.3 Produção dos catalisadores

Para a produção dos catalisadores, utilizou-se como suporte carvão ativado comercial da marca Fluka[®] (CAFl) e os carvões ativados CAK (ativado com K_2CO_3) e CAZn (ativado com ZnCl_2) preparados como descrito no primeiro capítulo deste trabalho, item 3.3. Aproximadamente 3 g de CA foram adicionados a uma solução aquosa contendo 3 ou 0,3 g de HPMo.

Esta mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até a secura. Levou-se a mistura em seguida a estufa por 24 h a $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Após esta etapa, levou-se esta a um forno tubular (Sanchis) e aqueceu-se sob fluxo de N_2 (100 mLmin^{-1}) a temperatura e tempo variados. A tabela 2.2 mostra as condições de preparo dos catalisadores.

Após impregnação todos os materiais produzidos foram deixados esfriar e lavados com aproximadamente 100 mL de uma solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl e filtrados com papel de filtro. Estes foram levados novamente a estufa a 105 ± 5 °C até peso constante.

TABELA 2 Condições de preparo dos catalisadores

Catalisadores	Suporte	HPMo ¹	HPMo : CA	T/ °C ²	Tempo/ h
CAFI100S	CAFI	Sintetizado	1:1	100 ³	-
CAFI200S	CAFI	Sintetizado	1:1	200 ⁴	1
CAFI200V	CAFI	Vetec	1:1	200 ⁴	1
CAFI250V	CAFI	Vetec	1:1	250 ⁴	2
CAFI250V(10%)	CAFI	Vetec	0,1:1	250 ⁴	2
CAK250V(10%)	CAK	Vetec	0,1:1	250 ⁴	2
CAZn250V(10%)	CAZn	Vetec	0,1:1	250 ⁴	2

¹HPMo = H₃PMo₁₂O₄₀; ²T = temperatura; ³Aquecimento somente em estufa; ⁴Aquecimento em forno tubular (Sanchis) sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹).

5.4 Caracterizações dos catalisadores

5.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas sob fluxo de 150 mL min⁻¹ de ar sintético em um analisador termomecânico Shimadzu DTG - 60 AH. As amostras foram aquecidas de 40 a 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV. A amostra, colocada sobre a superfície do suporte de alumínio

coberta com fita de carbono dupla face, foi coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador Balzers SCD 050.

5.4.3 Área superficial BET (S_{BET})

Para a determinação das áreas superficiais dos materiais empregou-se o método padrão BET (Brunauer-Emmet-Teller), através da adsorção física de nitrogênio, N_2 (g), em diversas pressões, na temperatura do nitrogênio líquido (77 K), utilizando os aparelhos Micromeritics ASAP 2010 e Nova 4200 E da Quantachrome. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP, Campinas SP.

5.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os materiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 16 scans. As análises foram realizadas utilizando-se pastilhas de KBr (3,0 mg de amostra para 97 mg de KBr), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000.

5.4.5 Difratomia de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X da Phillips, com variação angular (2θ). As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação $K\alpha$ do Co ($\lambda=1,78897 \text{ \AA}$). A velocidade de varredura utilizada foi de 1° min^{-1} , empregando-se variação angular de 5° a 60° .

5.4.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

As análises de EDS foram realizadas em um equipamento SEM acoplado com o EDS/INCA 350 (analisador de energia de raios X dispersos)

manufaturado por instrumentos de Oxford. As análises de EDS (modificação 8065 D1 de RIGAKU) empregaram as seguintes circunstâncias: aquecimento de 10°C por minutos. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP, Campinas SP.

5.5 Testes catalíticos

Para avaliar o desempenho dos catalisadores preparados frente às reações de esterificação foi utilizado ácido láurico e metanol.

Os testes catalíticos foram realizados em temperatura de 70 °C e com agitação de 300 rpm para todas as amostras. As reações foram feitas em sistema fechado. Em tubo de vidro de 10 mL possuindo uma tampa com septo, adicionou-se 0,5 g de ácido láurico, 5 mL de metanol (razão molar de 1:50). O catalisador foi utilizado nas proporções de 20 % e de 5 % em massa em relação à massa ao ácido graxo. Os produtos foram analisados conforme item 3.8

4.6 Testes de reuso

Após 10 h, os produtos do frasco reacional foram decantados. Em seguida, todo o sobrenadante foi retirado, ficando apenas o catalisador sólido no fundo do recipiente. A este frasco foi adicionado novamente 0,5 g de ácido láurico e 5 mL de metanol. Fez-se análise em 0 h de reação para certificar-se que não havia ficado produto junto ao catalisador. As demais condições da reação foram iguais ao do item 3.4. Os produtos destas reações foram analisados como descrito no item 3.8.

Para o segundo reuso procedeu-se da mesma forma.

5.7 Testes de lixiviação

Adicionou-se em um frasco de vidro 0,025 g de catalisador e 5 mL de metanol, deixou-se em agitação a 300 rpm e aquecimento a 70 °C. Após 2 h todo

o sobrenadante foi retirado e transferido para um novo frasco. Acrescentou-se a este frasco 0,5 g de ácido láurico para a realização da reação de esterificação utilizando o lixiviado obtido. As condições de análises foram iguais as do item 3.4. Os produtos destas reações foram analisados como descrito no item 3.8.

5.8 Síntese do padrão de laureato de metila

O éster metílico do ácido láurico foi sintetizado via catálise ácida homogênea. Aproximadamente 20 mL de metanol, 20 g do ácido láurico e 2 g de ácido sulfúrico (10 % em relação à massa de ácido láurico) foram adicionados a um balão equipado com condensador de refluxo. A mistura foi mantida em agitação na temperatura de refluxo do metanol por 2 h.

Para isolar o produto, foi adicionado inicialmente um volume de hexano; a fase orgânica foi lavada com água até o meio aquoso tornar-se neutro. A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada e submetida à evaporação do hexano. Posteriormente, os ésteres gerados foram destilados.

Com o produto obtido construiu-se uma curva analítica, com as concentrações de 0,174; 0,347; 0,435; 0,522; 0,696; 0,870; $\mu\text{g mL}^{-1}$ de laureato de metila em hexano. Esta curva de éster abrange do menor ao maior valor que poderia ser obtido com as conversões. A curva analítica foi utilizada para quantificar as conversões do ácido láurico nas reações de esterificação com os catalisadores produzidos, através da cromatografia a gás usando detector de ionização em chama (CG-FID).

5.9 Método de análise cromatográfico

Os teores de ésteres obtidos em todas as amostras foram quantificados pelo CG-FID Shimadzu CG-2010, conforme condições mostradas na Tabela 3.

TABELA 3 Condições cromatográficas

Volume injeção	1 μL
Modo de injeção	split 1 : 20
Programação da coluna	Temperatura de 120 °C por 5 min Aquecimento até 240 °C a 15 °C min^{-1} Permaneça em 240 °C por 5 min Fluxo de N_2 a 1,1 mL min^{-1}
Injetor e detector	Temperatura de 260 °C

Utilizou-se uma coluna capilar com fase bis-cianopropil polisiloxano de tamanho 100 m x 0,25 mm x 0,2 μm (SPTM-2560 Supelco).

Após a amostra permanecer o tempo determinado de aquecimento e agitação, uma alíquota de 5 μL foi retirada desta e diluída em um vial de 2 mL com 1 mL de hexano para injeção no CG-FID.

Os valores de conversões foram calculados através da área do pico do cromatograma obtido do laureato de metila, este formado durante a reação utilizando os diferentes catalisadores preparados.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do HPMo sintetizado

Realizou-se a caracterização do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (HPMo) sintetizado e utilizou-se o HPMo comercial da marca Vetec para comparação dos resultados obtidos.

Durante o preparo do HPMo pode-se observar cores características. Após refluxo a solução apresentava uma coloração amarelada. Após extração com éter, obtenção do produto na forma sólida, houve uma mudança para verde, típico de HPMo contendo molibdênio.

6.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 9 mostra a estabilidade térmica do HPMo sintetizado e do HPMo Vetec.

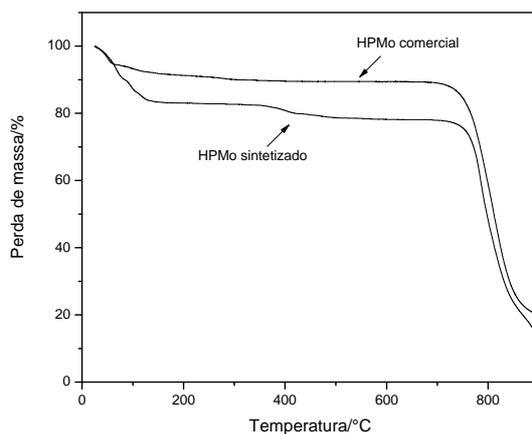


FIGURA 9 Termograma do HPMo sintetizado e do HPMo Vetec.

A análise termogravimétrica do HPMo sintetizado mostrou um caráter muito similar ao HPMo Vetec. O HPMo sintetizado apresenta uma maior adsorção de água não coordenada, o que corresponde uma maior perda de massa em aproximadamente 100 °C.

O $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ é estável até a temperatura de aproximadamente 375 °C (Kozhevnikov, 2007). Observa-se uma suave perda em aproximadamente 360 °C, mais pronunciada no HPMo sintetizado, correspondente a perda de moléculas de água de constituição (Kozhevnikov, 2009).

Rocchiccioli-Deltcheff et al. (1996) relata que em aproximadamente 450 °C a estrutura de Keggin é completamente destruída levando a misturas de MoO_3 e PMo_{12}H . Esta perda é praticamente irreversível, e provoca perda da atividade catalítica.

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Na Figura 10 são mostradas as micrografias do HPMo sintetizado.

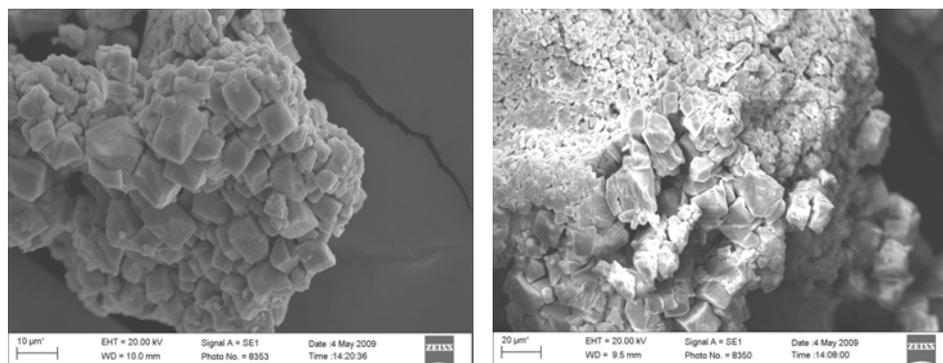


FIGURA 10 Microscopias do HPMo sintetizado.

Pode-se observar unidades repetitivas no material obtido.

5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Caracterizou-se o HPMo sintetizado por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Figura 11. Observa-se que ao se comparar com a HPMo Vetec bandas nas regiões de 3410 e 1622 cm^{-1} , que são relativos a água e 866 cm^{-1} , Mo-O-Mo, característico da estrutura de Keggin, coincidem.

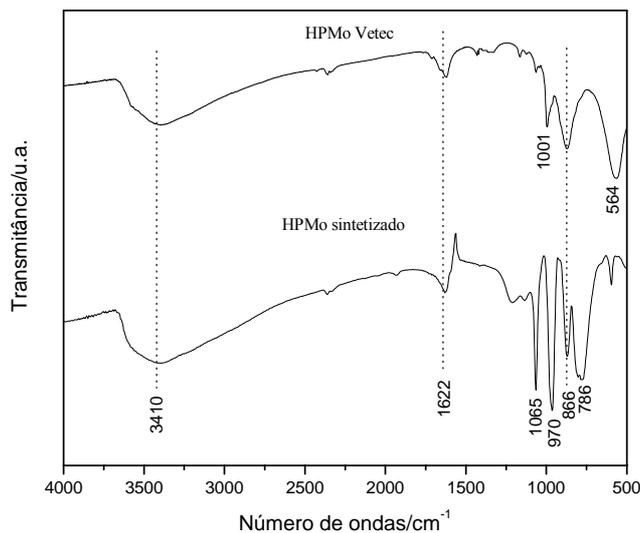


FIGURA 11 Espectros de FTIR do HPMo sintetizado e o comercial.

O espectro de FTIR do HPMo sintetizado ainda apresenta bandas em 1065 cm^{-1} (P-O), 970 cm^{-1} (Mo=O) e 786 cm^{-1} (Mo-O-Mo) estas bandas também são características da estrutura de Keggin. As demais bandas que se observa no espectro de FTIR do HPMo Vetec 1001 e 564 cm^{-1} são referentes ao MoO_3

presente na estrutura do heteropoliácido. (Rocchiccioli-Deltcheff et al., 1996; Kim et al., 2006).

6.1.4 Difratomia de raios X (XRD)

O difratograma de raios X obtido do HPMo sintetizado é mostrado na Figura 12.

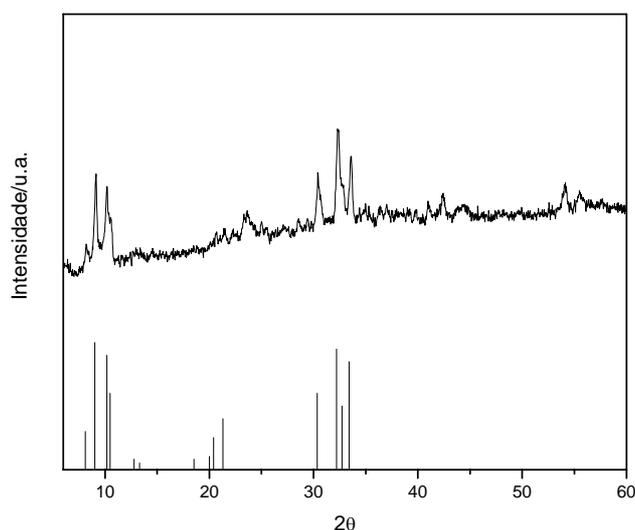


FIGURA 12 Difrátograma de raios X para os HPMo sintetizado e referência
Fonte: Hardwich et al., 1997

Observa-se que o difratograma do HPMo sintetizado correspondeu as linhas fornecida pela biblioteca JCPDS conforme a ficha 43-0317 para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. Este autor fez a medição até 35° (Hardwich et al., 1997).

6.2 Caracterização físico química dos catalisadores produzidos

A caracterização físico química dos catalisadores heterogêneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das principais propriedades: atividade e estabilidade

6.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O estudo da estabilidade térmica dos catalisadores foi feita por termogravimetria. Os termogramas dos catalisadores são mostrados na Figura 13.

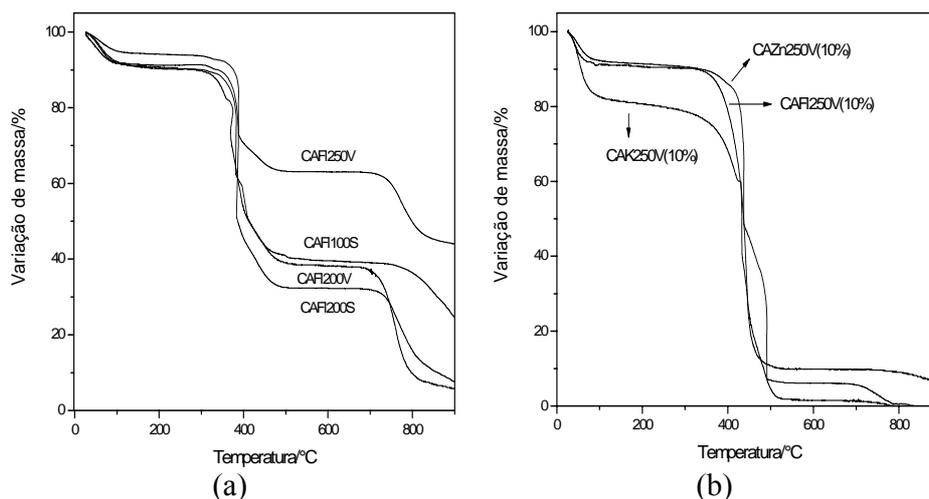


FIGURA 13 Análise termogravimétrica dos catalisadores preparados: (a) materiais CAFI200V, CAFI250V, CAFI100S e CAFI200S (b) materiais CAFI250V(10%), CAK250V(10%) e CAZn250V(10%).

De uma maneira geral todos os catalisadores em estudo apresentaram alta estabilidade térmica até a temperatura de aproximadamente 350 °C.

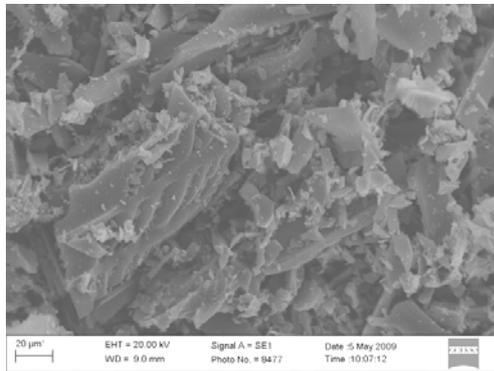
Na Figura 13 (a) observa-se uma primeira perda em aproximadamente 350 °C para todos os catalisadores apresentados. Já os catalisadores, CAFI250V(10%), CAZn250V(10%) e CAK250V(10%) apresentados na Figura 13 (b) tem a primeira perda de massa em aproximadamente 370 °C.

Os catalisadores apresentados em 13 (a) também apresentam perdas no intervalo de 415 a 450 °C, onde se observa uma estabilização de massa até aproximadamente 700 °C. Essa estabilização deve estar associada à presença do HPMo que pode formar uma camada protetora na superfície desses catalisadores, impedindo a degradação dos carvões ativados. Os materiais apresentados na Figura 13 (b) não apresentam essa estabilização de massa, devido ao fato destes possuírem menor teor de HPMo em sua composição.

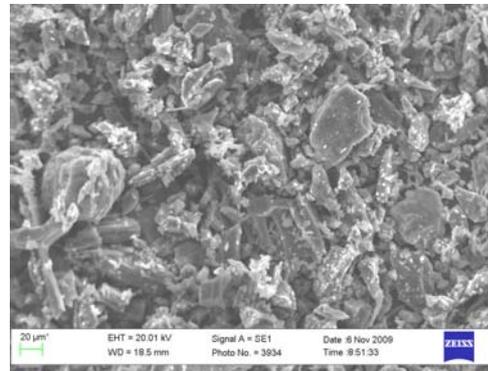
Uma terceira perda em aproximadamente 700 °C é observada para os materiais. Esta perda esta relacionada com a decomposição final do HPMo como pode ser verificado na Figura 9.

6.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As micrografias dos catalisadores e do carvão ativado comercial são apresentadas nas Figuras 14 a 17.

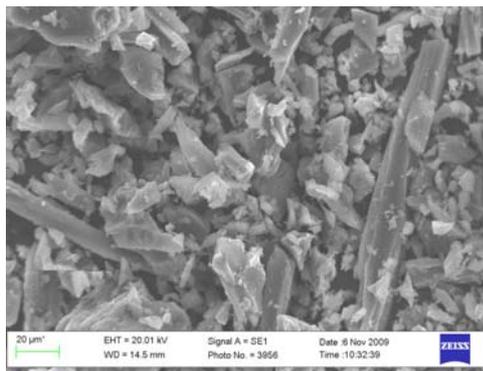


(a)

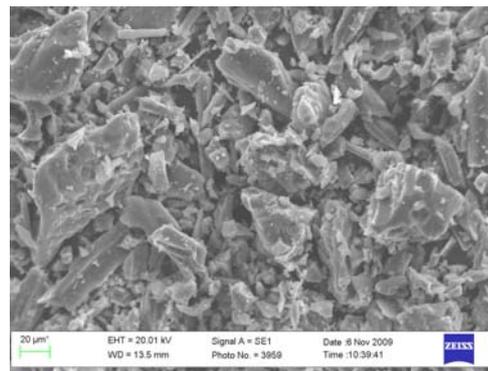


(b)

FIGURA 14 Micrografias do (a) CA comercial e (b) CAFI100S

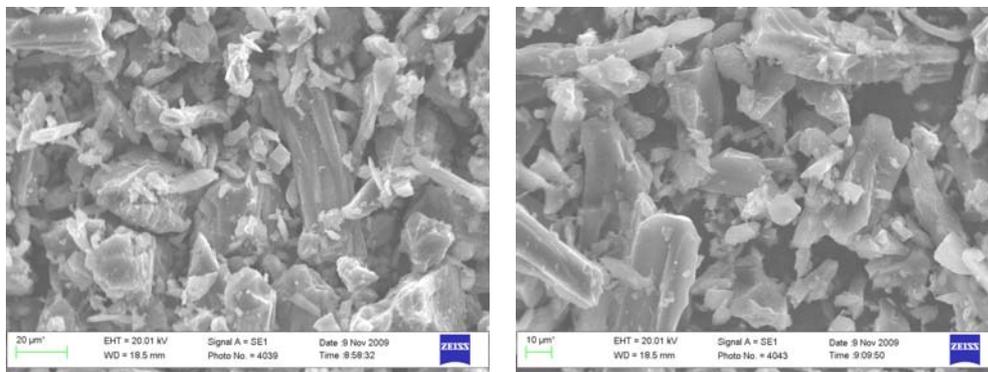


(a)

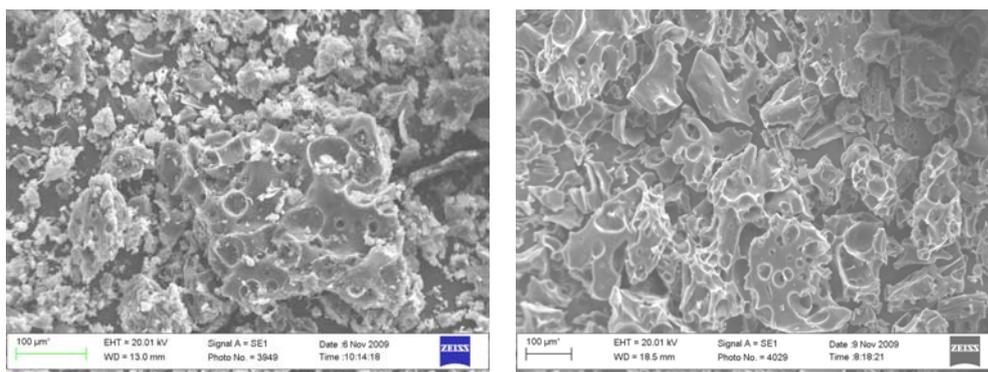


(b)

FIGURA 15 Micrografias do (a) CAFI200S e (b) CAFI200V



(a) (b)
 FIGURA 16 Micrografias do (a) CAFI250V e (b) CAFI250V(10%)



(a) (b)
 FIGURA 17 Micrografias do (a) CAK250V(10%) e (b) CAZn250V(10%).

Nota-se que não houve modificação na estrutura morfológica inicial dos carvões ativados após a impregnação com HPMo, dessa forma os catalisadores preparadores possuem uma morfologia muito parecida com o de seus suportes. Os catalisadores CAZn250V(10%) e CAK250V(10%) possuem uma morfologia também semelhante aos seus respectivos suportes (micrografias dos CA

utilizados como suportes são mostradas no primeiro capítulo desse trabalho, Figura 11 e 12).

6.2.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR dos catalisadores utilizando HPMo Vetec estão ilustrados na Figura 18 e, na Figura 19, os catalisadores que utilizam HPMo sintetizado.

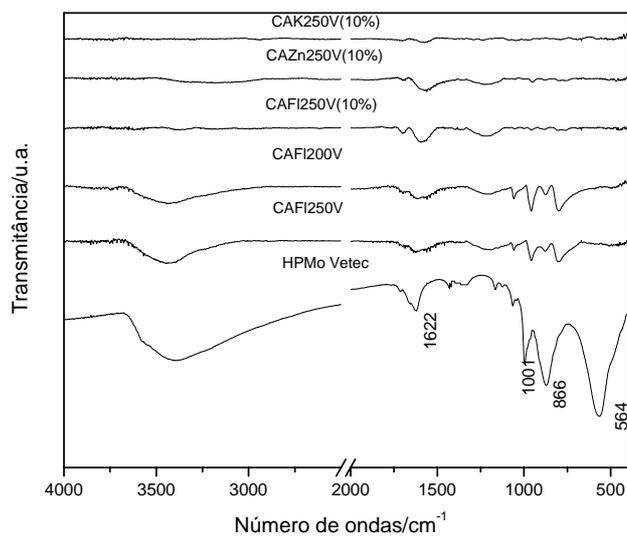


FIGURA 18 Espectros de FTIR dos catalisadores CAK250V(10%), CAZn250V(10%), CAFI250V(10%), CAFI200V, CAFI250V e HPMo Vetec.

Em teores altos de impregnação com o HPMo Vetec (50%), CAFI200V e CAFI250V, as bandas estão mais bem definidas do que nos demais catalisadores, que foram impregnados com 10% de heteropoliácido. Observa-se que as bandas do HPMo Vetec, em relação aos materiais, mostram um ligeiro

deslocamento, isto era esperado devido à interação entre o HPMo e o suporte. Já a banda na região de 564 cm^{-1} que aparece no espectro do HPMo não está presente nos catalisadores.

Pizzio & Blanco (2007) ao suportar um heteropolicomposto $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{5-}$ em carvão ativado também obtiveram espectro de infravermelho onde o catalisador produzido possuía bandas respectivas ao heteropolicomposto puro utilizado.

O espectro da Figura 18 revela a presença de bandas características do HPMo na região de $600\text{ a }1100\text{ cm}^{-1}$ no espectro do CAFI100S e CAFI200S. Este resultado mostra que o método usado para preparar esse tipo de catalisador suportado, conserva a estrutura de Keggin na superfície do carvão ativado.

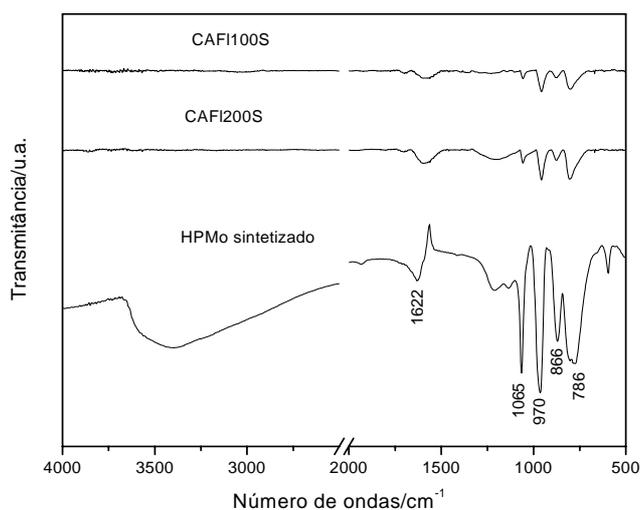


FIGURA 19 Espectros de FTIR do CAFI100S, CAFI200S e HPMo sintetizado.

Os espectros dos suportes puros são apresentados na Figura 20. Observa-se que os mesmos apresentam somente bandas em 1580 cm^{-1} característica de materiais carbonáceos.

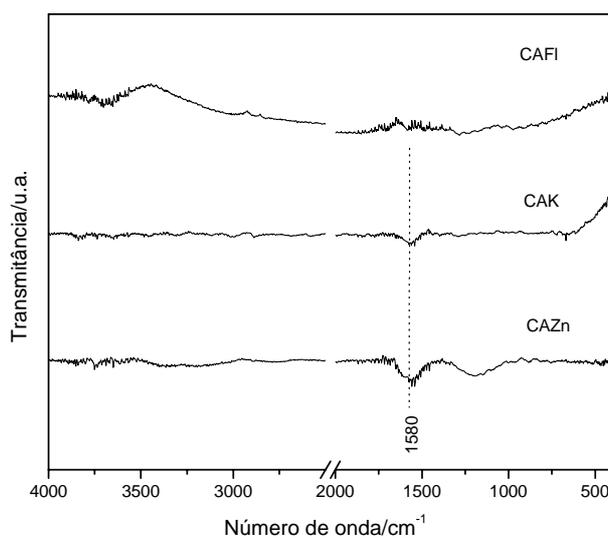


FIGURA 20 Espectros dos carvões ativados utilizados como suportes dos catalisadores.

6.2.4 Área superficial BET (S_{BET})

Sendo a catálise um fenômeno de superfície, o conhecimento da área específica de um catalisador se faz importante na interpretação catalítica. A quantificação da área BET dos materiais produzidos são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4 Área superficial BET dos suportes e dos materiais produzidos.

Materiais	S_{BET} / m² g⁻¹
CAFI	1.343
CAK	710,8
CAZn	1.349
CAFI200V	275,7
CAFI250V	226,3
CAFI250V(10%)	875,1
CAFI100S	320,8
CAFI200S	476,7
CAK250V(10%)	29,5
CAZn250V(10%)	-

*S_{BET} = área superficial BET

Não foi possível determinar a área do material CAZn250V(10%) devido ao fato deste ter, provavelmente, perdido a porosidade.

Diferenças de área entre o suporte e o catalisador indicam que foi bem sucedida a etapa de impregnação (Kim et al., 2006). É notório nesse trabalho a diminuição da área superficial dos catalisadores em relação aos seus suportes.

O CAZn e o CAK são materiais microporosos como visto no primeiro capítulo deste trabalho. Ao impregnar HPMo nestes materiais, este pode ocupar os poros externos, bloqueando a passagem de substâncias para o interior do suporte, o que gera um catalisador com baixa área superficial. Já os catalisadores que utilizaram como o suporte o CAFI, apresentaram maior valor de área superficial, isso pode estar relacionado ao fato desse carvão ativado apresentar mesoporos em sua estrutura, podendo haver menor bloqueio dos poros externos e conseqüentemente maior área superficial BET. Dessa forma os materiais

CAZn250V(10%) e CAK250V(10%) foram os materiais que apresentaram menor valor de área superficial BET.

Dentre os catalisadores preparados o CAFI250V(10%) foi o que apresentou maior área, devido ao fato deste utilizar menor teor de HPMo na sua produção.

Os catalisadores provindos do HPMo sintetizado apresentaram maior área superficial do que CAFI200Ve CAFI250V.

Rafiee et al. (2008) ao impregnar $H_3PW_{12}O_{40}$ em sílica observou que a área dos materiais eram inversamente proporcionais aos teores de impregnação, utilizando 20, 40 e 60% em massa, obteve 208, 117 e 87 m^2g^{-1} respectivamente.

6.2.5 Difractometria de raios X (XRD)

O objetivo desse estudo de DRX foi confirmar a impregnação do HPMo no suporte do carvão ativado formando uma fase cristalina e também avaliar preliminar e qualitativamente a capacidade de dispersão do HPMo no suporte.

É possível observar que o padrão de difração para os catalisadores preparados é característico de sólidos amorfos, como mostrado na Figura 21. Não são observadas difrações referentes ao HPMo (Figura 12), provavelmente devido ao fato deste estar altamente disperso sob a superfície dos carvões ativados (Kim et al., 2006).

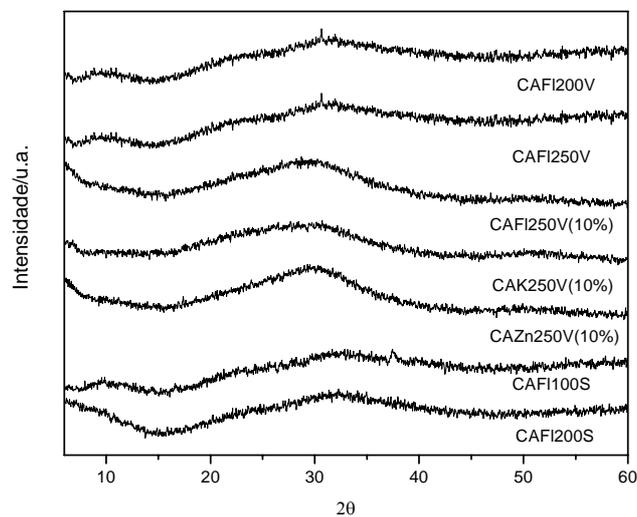


FIGURA 21 Difratograma dos catalisadores produzidos.

6.2.6 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Na análise por EDS, energia dispersiva, tem-se uma quantificação elemental pontual média que relata a existência dos elementos presentes numa determinada proporção. Essa determinação foi feita em diferentes regiões da amostra de forma aleatória. Na Tabela 5 estão relatados os dados mais importantes obtidos.

TABELA 5 Quantificação dos elementos presentes nos materiais em percentagem utilizando técnica de EDS

Materiais	%C	%O	%Mo	%Mo*	%P	%Total
CAFI200V	64,40	17,46	17,17	31	0,97	100
CAFI250V	71,50	16,12	11,86	31	0,53	100
CAFI250V(10%)	88,53	9,00	1,58	6,3	0,27	99,38
CAK250V(10%)	89,25	5,87	2,57	6,3	-	97,69
CAZn250V(10%)	92,29	3,74	3,10	6,3	-	99,13
CAFI100S	69,15	16,87	12,02	31	0,44	98,48
CAFI200S	76,23	14,27	9,49	31	-	100

* Quantidade de Mo utilizada para impregnação dos catalisadores.

A quantidade de HPMo impregnada nos carvões ativados quando em 1:1 em massa, corresponderia a 31% de Mo. Já para a impregnação de 0,1:1 HPMo/carvão ativado, 6,3% de Mo.

Os valores de EDS confirmam que o HPMo utilizado na produção dos catalisadores está presente nos catalisadores preparados. Em todos os casos observam-se valores menores de percentagem de Mo que o calculado, como mostrado na Tabela 5, pois apenas uma fração é incorporada ao material.

6.3 Testes catalíticos

Os catalisadores uma vez preparados e caracterizados foram testados em reação de esterificação de ácido láurico a laureato de metila. As reações foram conduzidas em sistema fechado, sem pressão adicional. Utilizou-se, em todos os testes, a razão 50:1 metanol/ácido graxo (mol/mol).

Sabe-se que a temperatura e pressão são diretamente proporcionais a conversão em reações de esterificação, pode-se assim alcançar maiores

conversões em menores tempos de reação, potencializando esses parâmetros. No entanto o objetivo desse trabalho foi avaliar a capacidade catalítica dos catalisadores preparados em condições brandas. A temperatura de 70 °C foi escolhida por estar próxima à temperatura de ebulição do metanol, 64,7 °C.

A cromatografia em fase gasosa é considerada uma ferramenta muito eficaz na determinação da composição do biodiesel em termos de ésteres de ácidos graxos (Urioste et al., 2008). Dessa maneira, as conversões foram calculadas através da área do pico correspondente ao laureato de metila dos cromatogramas obtidos.

Para o primeiro teste catalítico utilizou-se uma proporção de 20 % de catalisador em relação à massa de ácido láurico, as conversões são mostradas na Figura 22.

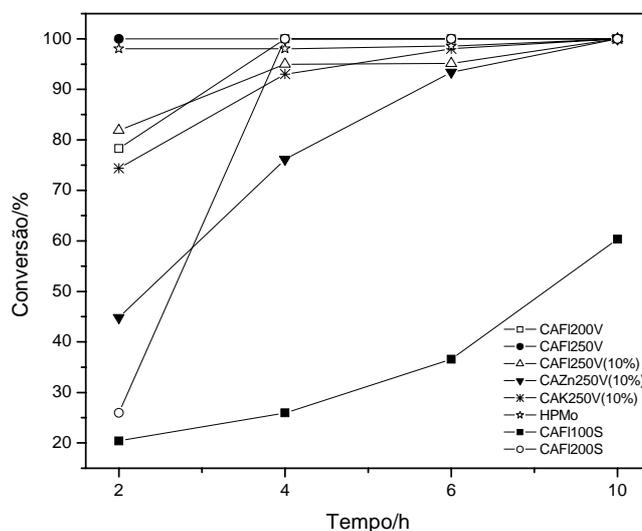


FIGURA 22 Conversão do ácido láurico a 20 % em massa de catalisador em relação ao substrato, reação a 70 °C e agitação.

Observa-se que utilizando 20 % em massa de catalisadores em relação ao substrato, obteve-se em 4h, conversões acima de 90 % para todos os catalisadores testados, exceto os materiais CAZn250V(10%) e o CAFI100S.

O baixo rendimento obtido para o catalisador CAFI100S pode-se ser atribuída a uma menor eficiência na impregnação do HPMo ao suporte, ao se usar uma temperatura baixa, 100 °C, em relação aos demais materiais.

Ao comparar o CAFI100S e o CAFI200S tem-se que aparentemente o aumento da temperatura de preparo do catalisador melhorou sua eficiência. Após 3h o CAFI100S apresentou conversão de apenas 22 % enquanto o CAFI200S de 65 %.

Observa-se o mesmo efeito da temperatura ao se analisar os materiais CAFI200V e CAFI250V. Após 3h o primeiro apresentou 87% de conversão enquanto o segundo 99 %.

Ao analisar a eficiência com os teores de HPMo impregnados, através dos dados de EDS, observa-se que no caso do CAFI200V e CAFI250V, este último apresenta-se mais eficiente e com menor teor de HPMo. O mesmo acontece com os materiais CAFI100S e CAFI200S.

Nota-se que o uso do HPMo Vetec é mais eficiente que usar o HPMo sintetizado, após 3 h de reação o CAFI200S apresentou 65 % de conversão, enquanto o CAFI200V 87 %.

A utilização de diferentes carvões ativados como suporte gerou catalisadores com eficiências distintas, sendo o carvão comercial Fluka o que promoveu a maior eficiência, ao se comparar CAFI250V(10%), CAK250V(10%) e CAZn250V(10%).

Maior teor de HPMo utilizado para impregnação proporcionou catalisadores mais eficientes, o CAFI250V(10%) mostrou-se menos eficiente que o CAFI250V.

Utilizou-se HPMo puro, como catalisador em fase homogênea, a fim de comparação. Há relatos na literatura que, heteropoliácidos quando utilizados em reações de esterificação de ácidos de graxos, em catálise homogênea, apresentam altos valores de conversão.

Juan et al. (2007) testou a esterificação do ácido láurico na presença de butanol, como catalisadores HPW, H₂SO₄ e PTSA, ele concluiu que o HPW foi o catalisador mais eficiente, devido ao fato dos HPMo serem ácidos fortes em solução.

Estudos mostram que HPMo tem sua acidez diminuída ao ser suportado, em diversos suportes como sílica, alumina e carvão ativado (Dupont & Lefebvre, 1996). Dessa forma HPMo suportado perde um pouco da atividade em relação a sua forma não suportada. Alguns prótons do HPMo podem interagir com sítios básicos do suporte, isso levaria a uma disponibilidade reduzida devido a essa interação (Bamoharram et al., 2007).

Testou-se os catalisadores produzidos utilizando-se 5% de catalisador em relação à massa do ácido láurico, Figura 23.

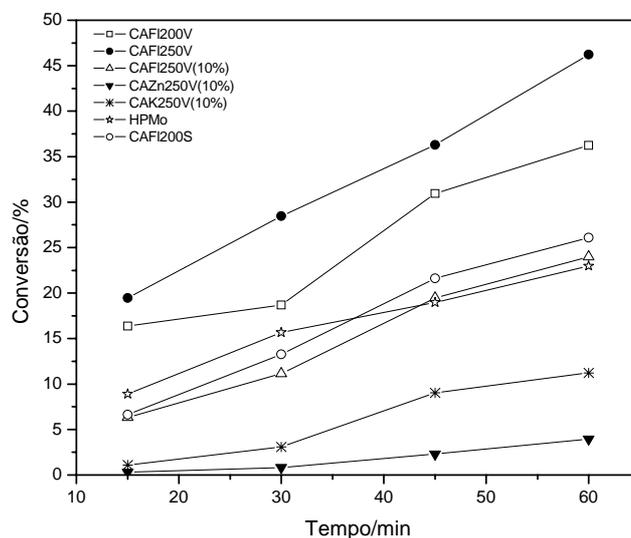


FIGURA 23 Conversão do ácido láurico a 5 % em massa de catalisador em relação ao substrato, reação a 70 °C e agitação. Monitoramento em minutos.

As conversões são diretamente proporcionais ao tempo de reação. O material com maior eficiência foi o CAFI250V, em 15 min de reação já apresenta uma conversão de aproximadamente 20 % e em 60 min alcança 46 %. Este catalisador juntamente com o CAFI200V apresentaram maior eficiência que o próprio HPMo em fase homogênea que em 15 min apresenta 9 % de conversão e em 60 min 23 %.

A mesma reação foi mantida até 10 h, Figura 24.

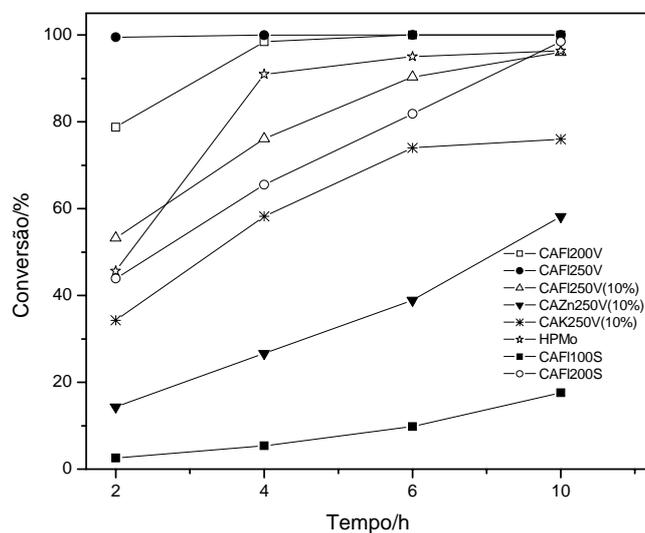


FIGURA 24 Conversão do ácido láurico a 5 % em massa de catalisador em relação ao substrato, reação a 70 °C e agitação.

O catalisador que apresentou maior conversão foi o CAFI250V, em 2 h de reação, 99% de conversão. Seguido do CAFI200V que em 4 h de reação obteve 98%. O CAFI250V apesar de possuir menor área superficial, $226,31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ é mais eficiente que o CAFI200V, $275,67 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ao se considerar os teores de HPMo empregados (observando os valores de EDS, Tabela 6) percebe-se um menor teor de Mo e P no CAFI250V. Dessa forma deve-se investigar a influência do tratamento térmico desses materiais, já que para o preparo do CAFI250V utilizou-se maior temperatura, 250 °C e maior tempo de 2 h, que para o preparo do CAFI200V, 200 °C por 1 h.

O efeito da temperatura e do tempo no tratamento térmico dos materiais com a eficiência dos catalisadores também pode ser percebida no material CAFI100S e CAFI200S, estes diferem-se apenas nas temperaturas e tempos de preparo, porém apresentam eficiência diferente nos testes, igualmente como

descrito para o CAFI200V e CAFI250V, o que indica que maiores temperaturas e tempos no tratamento térmico geram catalisadores mais efetivos para a reação em estudo.

Comparando-se as reações utilizando-se o CAFI200V, CAFI250V e HPMo em fase homogênea, observa-se a melhor eficiência dos catalisadores heterogêneos. Em 4 h de reação os catalisadores em fase heterogênea já indicaram uma conversão de cerca de 99 % enquanto o HPMo em fase homogênea de 90 %.

Ao analisar o desempenho do CAK250V(10%) e CAZn250V(10%), estes catalisadores tiveram em sua síntese uma menor quantidade de HPMo (proporção 10 %) o que gerou uma menor conversão em relação aos demais catalisadores, que tiveram em sua síntese, uma proporção de 50 % de HPMo em relação à massa do suporte.

Apesar do catalisador CAFI250V(10%) ter igualmente ao CAK250V(10%) e CAZn250V(10%), uma taxa de impregnação de 10 % de HPMo em relação a massa do suporte, o mesmo apresentou maiores valores de conversão. O que difere no preparo desses materiais é o suporte. O CAFI250V(10%) utiliza carvão ativado Fluka enquanto CAK250V(10%) e CAZn250V(10%) utiliza os carvões ativados CAK e CAZn (apresentados no Capítulo 1, carvão ativado de candeia, utilizando K_2CO_3 e $ZnCl_2$ como agentes ativantes). A maior eficiência pode estar relacionada a maior área superficial do CAFI250V(10%) e a possível baixa área do CAK250V(10%) e CAZn250V(10%).

O CAFI100S é o material menos eficiente, conversão de apenas 17,60% em 10h.

Como já esperado a conversão aumentou com o aumento da quantidade de HPMo impregnada no carvão ativado. Comparando-se os materiais CAFI250V e CAFI250V(10%).

Nandhini et al. (2006), também obteve conversões proporcionais a quantidade de heteropoliácido impregnado. Estes autores desenvolveram um catalisador compreendido do ácido fosfotúngstico impregnado na Al-MCM-41, e realizaram três diferentes carregamentos do ácido sendo 10, 20 e 40 % de HPW/Al-MCM-41. O catalisador obtido foi utilizado na esterificação do ácido succínico com etanol. O rendimento obtido após uma reação de 3 horas foi de 60, 80 e 100 % respectivamente para cada carregamento.

Mallik et al. (2006) utilizaram ácido fosfomolibdico e empregaram zircônia hidratada como suporte. Testaram esse catalisador na reação de esterificação do ácido acético, obtendo 86 % de conversão, utilizando 0,025 g de catalisador e 2 mmol de ácido acético, o que corresponde a 20 % em massa, a 98 °C por 4 h. Dessa forma pode-se dizer que os valores de conversão atingidos pelos catalisadores preparados neste trabalho são relevantes.

Já Oliveira (2007) ao testar diferentes temperaturas de calcinação entre 200 e 700 °C observa que em temperaturas mais elevadas o rendimento da reação tende a diminuir, tendo o maior rendimento em 200 °C. Este autor impregnou $H_3PW_{12}O_{40}$ em zircônia, utilizando este catalisador na esterificação do ácido oléico com etanol. Justifica a diminuição da atividade pela desidratação química sofrida pela estrutura secundária, diminuindo assim o acesso dos reagentes aos sítios ácidos. Podendo haver também um início de perda de acidez do material pela perda dos hidrogênios ácidos do HPW por degradação térmica.

Testes utilizando os suportes puros e reações sem o uso de qualquer catalisador foram realizadas para fins comparativos, Figura 25.

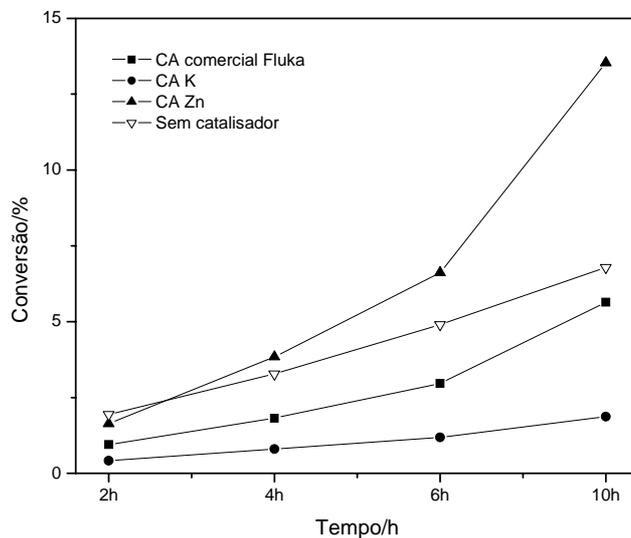


FIGURA 25 Conversão utilizando os suportes CAK, CAZn e CAFL, e conversão sem catalisador. Conversão do ácido láurico a 5% em massa de suporte em relação ao substrato, reação a 70°C e agitação.

Uma conversão, em 10 h, de apenas 6,8 % foi observada para a reação realizada sem suporte (branco). Isso confirma que esse tipo de reação se desenvolve muito lentamente na ausência de ácido (Solomons & Fryhle, 2005).

O uso do carvão ativado CAZn foi o que mais favoreceu a reação, atingindo 13 % de conversão em 10 h. Esse fato pode estar associado a possíveis propriedades ácidas deste material, visto que carvões ativados podem possuir grupos ácidos e/ou básicos em sua superfície (Ramón et al., 1999).

6.4 Teste de reuso

Com o objetivo de fazer um possível reaproveitamento dos catalisadores nas reações de esterificação foram feitos alguns testes preliminares envolvendo reações de reciclo.

Cabe mencionar que não houve nenhum tratamento do catalisador após a reação e não foi feita nenhuma nova adição de catalisador para o segundo ciclo. Após o primeiro uso, todo o sobrenadante foi retirado, restando apenas o catalisador na fase sólida, no qual se adicionou novamente ácido láurico e metanol nas proporções iniciais.

Realizou-se o teste do reuso apenas para os catalisadores que obtiverem melhores resultados de conversão (Figura 26).

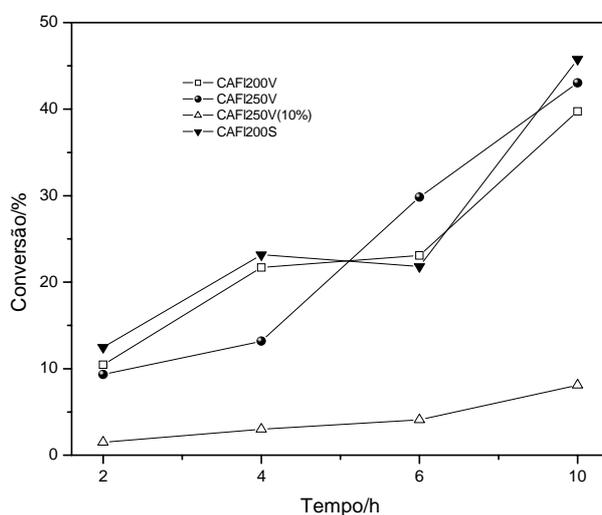


FIGURA 26 Reação de reutilização dos catalisadores, segundo ciclo. Conversão do ácido láurico a 5% em massa de catalisador em relação ao substrato, reação a 70°C e agitação.

Nota-se que os catalisadores produzidos perderam em atividade ao serem reutilizados, obtendo valores de conversão consideravelmente menores em comparação ao primeiro uso.

O uso do catalisador CAFI250V(10%) não promoveu conversão significativa, abaixo de 10%. Já os materiais CAFI200V, CAFI250V e

CAFI200S obtiveram melhores resultados. Com 10h de reação CAFI200V teve uma conversão de aproximadamente 41 %, CAFI250V de 46 % e CAFI200S de 50 %, desse modo, estes últimos foram testados em um segundo reuso (Figura 27).

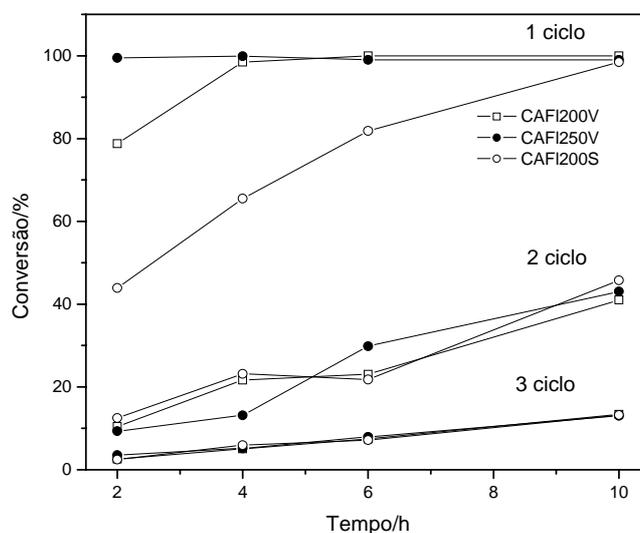


FIGURA 27 Reciclos dos catalisadores CAFI200V, CAFI250V e CAFI200S.

Observa-se que os catalisadores CAFI200V, CAFI250V e CAFI200S foram praticamente desativados em um terceiro ciclo, obtendo, valores de aproximadamente 13 % de conversão. Isto mostra que é inviável a reutilização destes materiais em um segundo reuso para reações de esterificação.

Os catalisadores usados apresentaram comportamentos muito similares em todos os ciclos.

Os resultados mostraram que ocorre um processo de desativação dos catalisadores. Essa desativação foi associada a uma possível lixiviação do HPMo da superfície do carvão ativado.

Uma forma de regeneração poderia ser investigada para verificar a eficiência da reutilização deste catalisador na reação proposta.

6.5 Teste de lixiviação

Os valores de conversões, de ácido láurico a laureato de metila, obtidos com os lixiviados são mostrados na Figura 28. Os valores de conversões utilizando os catalisadores também são mencionados para uma melhor visualização dos resultados obtidos.

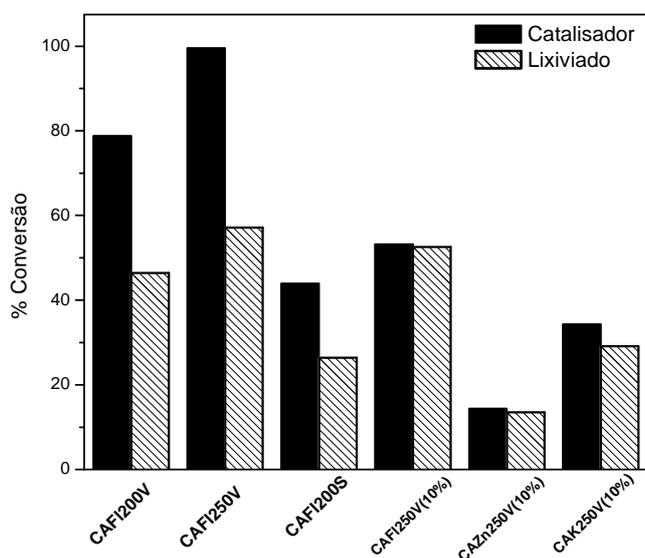


FIGURA 28 Conversões utilizando os catalisadores e seus respectivos lixiviados. Conversão do ácido láurico a 5 % em massa de catalisador em relação ao substrato, reação a 70 °C e agitação.

As conversões obtidas com os lixiviados são expressivas. Os catalisadores CAFI250V(10%), CAZn250V(10%) e CAK250V(10%) foram os que apresentaram maiores valores de conversão em relação ao uso dos catalisadores. As conversões destes catalisadores e dos seus lixiviados apresentam valores similares.

Os catalisadores CAFI200V, CAFI250V e CAFI200S foram os materiais que apresentaram valores de conversão maior em relação aos seus respectivos lixiviados. As conversões obtidas com os lixiviados destes materiais equivalem a aproximadamente 50 % do valor das conversões obtidas quando se utiliza o catalisador respectivo.

Devido aos valores de conversão do ácido láurico utilizando o lixiviado, suspeita-se que o sistema heterogêneo estudado se comporta como um sistema heterogêneo/homogêneo. A lixiviação pode estar associada à tratamento térmico, maiores temperaturas levam a menores lixiviações. Fato que também foi observado por Socroccaro (2009) ao estudar materiais impregnados por heteropoliácidos em sílica para reações de esterificação.

7 CONCLUSÕES

O uso de catalisadores heterogêneos na síntese do biodiesel está se tornando cada vez mais comum, seja em processos de esterificação ou de transesterificação. Tais catalisadores facilitam os processos de purificação, tornando o produto biodiesel economicamente mais competitivo. Além disso, estes catalisadores são mais ambientalmente corretos ao se comparar com os tradicionais catalisadores homogêneos.

O HPMo sintetizado mostrou propriedades químicas semelhante ao HPMo comercialmente disponível.

O estudo de FTIR mostrou que pode se obter sólidos ácidos estáveis sem a decomposição do ácido 12-molibdofósforico na tratamento térmico de 250 °C. A difração de raios X mostrou que o método utilizado para a impregnação do HPMo apresentou uma boa dispersão quanto suportado nos carvões ativados utilizados.

A estabilidade térmica dos materiais preparados foi alta, o que é importante visto que o processo de catálise heterogênea muitas vezes necessita de elevadas temperaturas reacionais.

A análise de EDS comprova que a impregnação foi bem sucedida, ao analisar os teores de Mo presente nos catalisadores. Os resultados de área BET mostram menores valores de área para os catalisadores em relação aos seus suportes.

Os catalisadores produzidos neste trabalho evidenciaram boa eficiência para a esterificação do ácido láurico a laureato de metila. Destaque para o material CAFI250V, com 5 % em massa de catalisador, a 70 °C e 2h de reação apresentou conversão de aproximadamente 99 %. Apesar do CAFI200S ter mostrado uma conversão de 43 % nestas condições, é um valor expressivo pois o

HPMo utilizado na sua preparação foi sintetizado e não obtido comercialmente, o que enfatiza a facilidade de se produzir este material, além de um menor custo.

Propriedades como teor de impregnação, suporte utilizado e tratamento térmico podem ser otimizadas para obtenção de catalisadores efetivos. O alto teor de impregnação, o uso de suporte com alta área superficial e tratamentos térmicos utilizando altas temperaturas e maiores tempos, foram parâmetros que contribuíram para o catalisador em estudo ser mais eficaz em relação aos demais.

A temperatura ótima no preparo dos catalisadores pode variar de acordo com catalisador e/ou reações catalisadores, não havendo uma regra geral. O evidenciado neste trabalho é que a temperatura de 250 °C a 2 h foi mais efetiva que as demais condições utilizadas.

Testes preliminares de reciclo do catalisador mostraram que o material suportado, à medida que é reutilizado, demonstra uma desativação considerável. Métodos de reativação são possíveis, fazendo-se necessário uma maior compreensão dos mecanismos de desativação dos catalisadores. Os altos valores de lixiviação encontrados, mostram que a interação do HPMo ao suporte não é tão forte. Mesmo assim esse trabalho mostrou que as conversões do ácido láurico para laureato de metila eram maiores quando o HPMo era suportado em carvão ativado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD- EL-WAHAB, M. M. M.; SAID, A. A. Phosphomolybdic acid supported on silica gel and promoted with alkali metal ions as catalysts for the esterification of acetic acid by ethanol. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 240, n. 1/2, p. 109-118, Oct. 2005.

ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 968 p.

BAMOHARRAM, F. F.; HERAVI, M. M.; ROSHANI, M.; JAHANGIR, M.; GHARIB, A. Effective direct esterification of butanol by eco-friendly preyssler catalyst, $[\text{NaP}_5\text{W}_3\text{O}_{110}]^{4-}$. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 271, n. 1/2, p. 126-130, June 2007.

BIODIESELBR. Portal do Biodiesel. **Consumo de biodiesel no país**. Disponível em: <www.biodieselbr.com>. Acesso em: 10 jan. 2010.

CAETANO, C. S.; FONSECA, I. M.; RAMOS, A. M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J. E. Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on sílica. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 9, n. 10, p. 1996-1999, June 2008.

CAMARA, E. B. Reunião do clima acaba em consenso sobre acordo. **BBC BRASIL**. Disponível em: <http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2009/12/091219_copenhaguebankimoon_is.sht>. Acesso em: 05 jan. 2010.

CANAKCI, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 1, p. 183-190, Jan. 2007.

CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Brønsted para produção de biodiesel**. 2008. 52 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

CARDOSO, A. L.; NEVES, S. C. G.; SILVA, M. J. Kinetic study of alcoholysis of the fatty acids catalyzed by tin chloride(ii): an alternative catalyst for biodiesel production. **Energy & Fuels**, Washington, v. 23, n. 1, p. 1718-1722, Jan. 2009.

COTTON, F. A. (Ed.) **Progress in inorganic chemistry**. New York: Interscience, 1962. v. 4, 199 p.

DABDOUB, M. J.; BRONZEL, J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 776-792, maio 2009.

DAMYANOVA, S.; CUBEIRO, M. L.; FIERRO, J. L. G. Immobilization of 12-molybdophosphoric and 12-tungstophosphoric acids on metal-substituted hexagonal mesoporous silica. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 256, n. 1/2, p. 183-197, Dec. 2003.

DEVASSY, B. M.; LEFEBVRE, F.; HALLIGUDI, S. B. Zirconia-supported 12-tungstophosphoric acid as a solid catalyst for the synthesis of linear alkyl benzenes. **Journal Catalysis**, San Diego, v. 231, n. 1, p. 1-10, Apr. 2005

DUPONT, P.; LEFEBVRE, F. Esterification of propanoic acid by butanol and 2-ethylhexanol catalyzed by heteropolyacids pure or supported on carbon. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 114, 1/2, p. 299-307, Nov. 1996.

FARIA, W. L. S.; CARVALHO, L. M.; MONTEIRO JÚNIOR, N.; VIEIRA, E. C.; CONSTANTINO, A. M.; SILVA, C. M.; ARANDA, D. A. G. Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 12., 2003. Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCAT, 2003. v. 1, p. 222-225.

FERREIRA, A. T. O papel do setor sucroalcooleiro na economia brasileira. In: WORKSHOP AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA E O NOVO AMBIENTE INSTITUCIONAL, 1998, Campinas. **Anais...** Campinas: UNICAMP, 1998. 1 CD-ROM.

GRANADOS, M. L.; POVES, M. D. Z.; ALONSO, D. M.; MARISCAL, R.; GALISTEO, F. C.; MORENO-TOST, R.; SANTAMARIA, J.; FIERRO, J. L. G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 73, n. 3/4, p. 317-326, May 2007.

HARDWICH, A.; DICKENS, P.; SALDE, R. **JCPDS**: ficha 43-0317, $H_3PMo_{12}O_{40}.14H_2O$. [S.I.]: International Centre of Diffraction Data, 1997. 1 CD-ROM.

JACKSON, M. A.; BARAKA, I. K.; SHANKS, B. H. Esterification of oleic acid in supercritical carbon dioxide catalyzed by functionalized mesoporous silica and an immobilized lipase. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 310, p. 48-53, Aug. 2006.

JUAN, J. C.; ZHANG, J.; YARMO, M. A. 12-Tungstophosphoric acid supported on MCM-41 for esterification of fatty acid under solvent-free condition. **Journal do Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 267, n. 1/2, p. 265-271, Apr. 2007.

KARMEE, S. K.; CHADHA, A. Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*. **Bioresource Technology**, Essex, v. 96, n. 13, p. 1425-1429, Sept. 2005.

KENGAKU, T.; MATSUMOTO, Y.; MISONO, M.; Michael addition in the pseudoliquid phase of heteropoly compounds. **Journal do Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 134, n. 1/3, p. 237-242, Sept. 1998.

KIM, H.; KIM, P.; LEE, K. Y.; YEOM, S. H.; YI, J.; SONG, I. K. Preparation and characterization of heteropolyacid/mesoporous carbon catalyst for vapor-phase 2-propanol conversion reaction. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 111, n. 3/4, p. 361-365, Feb. 2006.

KING, C. J. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 1 CD-ROM.

KOZHEVNIKOV, I. V. **Catalysts for fine chemical synthesis: catalysis by polyoxometalates**. New York: J. Wiley, 2002. v. 2, 201 p.

KOZHEVNIKOV, I. V. Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: approaches to catalyst deactivation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 305, n. 1/2, p. 104-111, June 2009.

KOZHEVNIKOV, I. V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 262, n. 1/2, p. 86-92, Feb. 2007.

LIMA, P. C. R. **Biodiesel: um novo combustível para o Brasil**. Brasília: Consultoria Legislativa, 2005. Disponível em:
<http://www2.camara.gov.br/publicacoes/estnottec/tema3/2005_177.pdf>.
Acesso em: 10 jan. 2010.

- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN, J. G. J. Effect of water on sulfuric acid catalyzed esterification. **Journal of Molecular Catalysis A, Chemical**, Amsterdam, v. 245, n. 1/2, p. 132-140, Feb. 2006.
- LI, X.; LU, G.; GUO, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Z. A novel solid superbase of $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and its catalytic performance for the transesterification of soybean oil to biodiesel. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v. 8, n. 12, p. 1969-1972, Dec. 2007.
- LI, Y.; ZHANG, X. D.; SUN, L.; ZANG, J.; XU, H. P. Fatty acid methyl ester synthesis catalyzed by solid superacid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{La}^{3+}$. **Applied Energy**, London, v. 87, n. 1, p. 156-159, Jan. 2010.
- LÓPEZ, D. E.; GOODWIN JÚNIOR, J. G.; BRUCE, D. A.; LOTERO, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 295, n. 2, p. 97-105, Nov. 2005.
- LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPES, D. E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JÚNIOR, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, July 2005.
- MAC LEOD, C. S.; HARVEY, A. P.; LEE, A. F.; WIOSLN, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 135, n. 1/2, p. 63-70, Jan. 2008.
- MALLIK, S.; DASH, S. S.; PARIDA, K. M.; MOHAPATRA, B. K. Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphomolybdic acid supported on hydrous zirconia. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 300, n. 1, p. 237-243, Aug. 2006.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. **Fuel**, London, v. 86, n. 5/6, p. 906-910, Mar./Apr. 2007a.
- MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, Aug. 2007b.

MENCONI, D. Movido a óleo de cozinha. **Revista Isto É**, São Paulo, n. 1622, out. 2000. Disponível em: <www.terra.com.br/istoe/1622/ciencia/1622index.htm>. Acesso em: 10 jan. 2010.

MOUZINHO, A. M. C. **Produção de biodiesel a partir do óleo vegetal de babaçu (*Orbignya martiniana*) empregando catalisadores heterogêneos comerciais**. 2007. 112 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

NAKAGAKI, S.; BAIL, A.; SANTOS, V. C.; SOUZA, V. H. R.; VRUGEL, H.; NUNES, F. N.; RAMOS, L. P. Use of anhydrous sodium molybdate as an efficient heterogeneous catalyst for soybean oil methanolysis. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 351, n. 2, p. 267-274, Dec. 2008.

NANDHINI, K. U.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Al-MCM-41 supported phosphotungstic acid: application to symmetrical and unsymmetrical ring opening of succinic anhydride. **Journal of Molecular Catalysis A, Chemical**, Amsterdam, v. 243, n. 2, p. 183-193, Jan. 2006.

NARASIMHARAO, K.; BROWN, D. R.; LEE, A. F.; NEWMAN, A. D.; SIRIL, P. F.; TAVENER, S. J.; WIOSLN, K. Structure-activity relations in Cs-doped heteropolyacid catalysts for biodiesel production. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 248, n. 2, p. 226-234, June 2007.

OLIVEIRA, C. F. **Preparação, caracterização e aplicação de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em zircônia**. 2007. 64 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília.

OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. Catalytic chemistry of heteropoly compounds. **Advances in Catalysis**, San Diego, v. 41, p.113-352, May 1996.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: TECBIO, 2003. 68 p.

PARIDA, K. M.; MALLICK, S. Silicotungstic acid supported zircônia: Na effective catalyst for esterification reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 275, n. 1/2, p.77-83, Sept. 2007.

PASSONI, L. C. **Oxidação catalítica direta de benzeno a fenol utilizando paládio e heteropoliácidos**. 1998. 83 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PIZZIO, L. R.; BLANCO, M. N. Preparation and characterization of transition metal-modified lacunary Keggin 11-tungstophosphates supported on carbon. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, n. 3, p. 719-724, Feb. 2007.

POPE, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. New York: Springer-Verlag, 1983. 190 p.

POUSA, G. P. A. G.; DIAS, I. M.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. Estudo do desempenho de óxido de estanho (SnO) como catalisador heterogêneo em reações de esterificação de ácidos graxos oriundos do óleo de soja para produção de biocombustível. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14., 2007, Porto de Galinhas. **Anais...** Porto de Galinhas: SBCAT, 2007a. 1 CD-ROM.

POUSA, G. P. A. G.; SANTOS, A. L. F.; SUAREZ, P. A. Z. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, Surrey, v. 35, n. 11, p. 5393-5398, Nov. 2007b.

RAFIEE, E.; JOSHAGHANI, M.; TORK, F.; FAKRI, A.; EAVANI, S. Esterification of mandelic acid catalyzed by heteropoly acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 283, n. 1/2, p. 1-4, Mar. 2008.

RAMADHAS, A. S.; JAYARAJ, S. C.; MURALEEDHARAN, C. Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. **Fuel**, London, v. 84, n. 4, p. 335-340, Mar. 2005.

RAMÓN, M.V.L.; STOECKLI, F.; CASTILHA, C.M.; MARÍN, F.C. On the characterization of acids and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon**, Oxford, v. 37, n. 8, p. 1215-1221, Jan. 1999.

REIS, S. C. M.; REID, M. G.; NASCIMENTO, R. S. V.; LACHTER, E. R. Transesterificação dos óleos de coco de babaçu e soja com metanol em presença de resinas sulfônicas. In: CONGRESSO DE CATÁLISE, 12., 2003, Angra dos Reis. **Anais...** Rio de Janeiro: SBCAT, 2003. v. 1, p. 222-225.

ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; AOUISSI, A.; BETTAHAR, M. M.; LAUNAY, S.; FOURNIER, M. Catalysis by 12-Molybdophosphates: 1 catalytic reactivity of 12-Molybdophosphoric acid related to its thermal behavior investigated through IR, Raman, polarographic, and X-ray Diffraction Studies: a comparison with 12-Molybdosilicic acid. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 164, n. 1, p. 16-27, Nov. 1996.

SAMIOS, D.; PEDROTTI, F.; NICOLAU, A.; REIZNAUTT, Q. B.; MARTINI, D. D.; DALCIN, F. M. A transesterification double step process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 4, p. 599-605, Apr. 2009.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 9, n. 3, p. 199-210, maio 1998.

SERIO, M. D.; COZZOLINO, M.; TESSER, R.; PATRONO, P.; PINZARI, F.; BONELLI, B.; SANTACEASA, E. Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 320, p. 1-7, Mar. 2007.

SHIBASAKI-KITAKAWA, N.; HONDA, H.; KURIBAYASHI, H.; TODA, T.; FUKUMURA, T.; YONEMOTO, T. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 2, p. 416-421, Jan. 2007.

SHU, Q.; YANG, B.; YUAN, H.; QING, S.; ZHU, G. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+} . **Catalysis Communication**, Amsterdam, v. 8, n. 12, p. 2159-2165, Dec. 2007.

SILVEIRA NETO, B. A.; ALVES, M. B.; LAPIS, A. A. M.; NACHTIGALL, F. M.; EBERLIN, M. N.; DUPONT, J.; SUAREZ, P. A. Z. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro-indate ($\text{BMI}\cdot\text{InCl}_4$) as a media for the synthesis of biodiesel from vegetable oils. **Journal of Catalysis**, San Diego, v. 249 n. 2, p. 154-161, July 2007.

SOCROCCARO, K. I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol**. 2009. 105 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processo) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. v. 1, 698 p.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; CARLOS, R.; WOLF, C. R. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 667-676, maio/jun. 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; SANTOS, A. L. F.; RODRIGUES, J. P.; ALVES, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p.768-775, maio 2009.

TORREY, M. Oil feedstocks the environment algae in the tank. **Tribology & Lubrication Technology**, Chicago, v. 64, n. 12, p. 26-36, Dec. 2008.

URIOSTE, D.; CASTRO, M. B. A.; BIAGGIO, F. C.; CASTRO, H. F. Síntese de padrões cromatográficos e estabelecimento de método para dosagem da composição de ésteres de ácidos graxos presentes no biodiesel a partir do óleo de babaçu. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 407-412, mar. 2008.

VELJKOVIC', V. B.; LAKIC'EVIC', S. H.; STAMENKOVIC', O. S.; TODOROVIC', Z. B.; LAZIC, M. L. Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. **Fuel**, London, v. 85, p. 2671-2675, Dec. 2006.

VOLZ, M. D. A.; POZZEBON, A. G.; OLIVEIRA, G. L.; D'OCA, M. G. M.; VILLARREYES, J. A. M. Comportamento da esterificação de ácidos graxos livres em óleo de soja. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE ÓLEOS E GORDURAS, 12., 2007, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: SBOG, 2007. 1 CD-ROM.

XIE, W.; PENG, H.; CHEN, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 300, n. 1, p. 67-74, Jan. 2006.

YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 88, n. 6, p. 631-638, June 2007.