ESTELLA GASPAR DA MOTA

UTILIZAÇÃO DE $H_3PW_{12}O_{40}$ SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO, PRODUZIDO A PARTIR DE REJEITOS DE MAMONA, COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

LAVRAS - MG

2012

ESTELLA GASPAR DA MOTA

UTILIZAÇÃO DE $H_3PW_{12}O_{40}$ SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO, PRODUZIDO A PARTIR DE REJEITOS DE MAMONA, COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Maria Lucia Bianchi

LAVRAS - MG

2012

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

Mota, Estella Gaspar da.
Utilização de $H_3PW_{12}O_{40}$ suportado em carvão ativado, produzido a partir de rejeitos de mamona, como catalisador em reações de esterificação e trasnsesterificação / Estella Gaspar da Mota. – Lavras : UFLA, 2012.
78 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.
Orientador: Maria Lucia Bianchi.
Bibliografia.

1. Carvão ativado. 2. Heteropoliácidos. 3. Catálise. 4. Resíduos agrícolas. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.93

ESTELLA GASPAR DA MOTA

UTILIZAÇÃO DE $H_3PW_{12}O_{40}$ SUPORTADO EM CARVÃO ATIVADO, PRODUZIDO A PARTIR DE REJEITOS DE MAMONA, COMO CATALISADOR EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 27 de fevereiro de 2012.

Dr. Mário César Guerreiro UFLA

Dra. Josefina Aparecida de Souza UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi

Orientadora

LAVRAS – MG

2012

“Há homens que lutam um dia, e são bons;
Há outros que lutam um ano, e são melhores;
Há aqueles que lutam muitos anos, e são muito bons;
Porém há os que lutam toda a vida
Estes são os imprescindíveis.”

(Bertold Brecht)

AGRADECIMENTOS

As vitórias costumam ser comemoradas no findar das lutas, das partidas, das etapas que a vida nos apresenta. No entanto, insisto em acreditar que vitória de verdade é aquela que se constrói no decorrer das lutas, das partidas, das etapas... A vitória está na superação de cada dia, na incrível arte de conviver que acaba por justificar a vida com todas as suas dores e delícias.

Convivendo atingi o ponto de chegada e, nesse momento, posso olhar pra trás e rever cada uma das vitórias que, afinal, jamais foram somente minhas.

Agradeço a Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e ao CAPQ pela oportunidade de desenvolver o projeto e à CAPES pela concessão da bolsa de estudos. Foi a vitória do trabalho!

Agradeço a Deus e a todos os Seus anjos de luz, que nunca me abandonaram e jamais permitiram que, ainda que em momentos difíceis, eu deixasse de acreditar em uma força superior. Foi a vitória da fé!

Aos meus pais, agradeço pelo apoio, pela confiança, pelas palavras de conforto a cada anoitecer, que me acolhiam como um acalanto. Foi a vitória do amor, o maior amor que já experimentei!

A toda minha família: meu irmão, meus avós, tios, primos, agregados... Agradeço pela torcida, pela vibração de cada passo e por fazerem da minha ausência presença em cada acontecimento. Foi a vitória da união!

Aos “Brito”, agradeço pelo carinho e pela mão estendida nos momentos cruciais. Foi a vitória da confiança!

Ao pessoal do laboratório: Joális, Cris, Carlos, a todas as Alines, Formiga, André, Cleiton, Kassiana, Grazi, Ana, Anelise, Deise, Valéria, Tati, Nayara e, em especial, ao Saulo, que participou ativamente deste projeto. Agradeço por terem me proporcionado uma grande troca de conhecimentos,

mas, principalmente, pelo apoio, alegria e bela convivência. Foi a vitória da cooperação!

À dupla dinâmica “Érick e Uni”, também conhecida como Aline Tireli e Júlio, agradeço pelo dom de me divertirem de uma maneira única e de me proporcionarem o melhor dos sorrisos: aquele que se dá sem saber o motivo! Foi, sem dúvida, a vitória do bom humor!

Aos meus amigos distantes, Amanda, Dedé, Isabela e Eliane, agradeço pelo companheirismo e pelas lembranças que, por si só, já me fazem muito feliz! Essa foi a vitória da presença que não se mede por quilômetros!

Agradeço às minhas grandes amigas Pri Destro e Kátia, tão diferentes, mas tão iguais na preocupação, na boa vontade, no carinho, no acolhimento e na admiração que sempre nutriram por mim. Foi a bonita vitória do cuidado!

Aos meus amigos-irmãos Ciça e Felipe, agradeço por representarem em minha vida um porto seguro, um esconderijo onde me resguardar do resto do mundo. Foi a vitória da amizade!

A Sarah, agradeço por ter contribuído neste trabalho, mas, principalmente, por ser essa presença que não muda e por nos presentear com a vida do Murilo, que eu tanto amo. Essa foi a simples vitória da existência!

Agradeço a Miriam, por me ajudar a conviver com os meus fantasmas emocionais, dando-me injeções de força semanais, sempre com muito carinho e respeito. Tem sido a vitória do autoconhecimento!

Aos professores do DQI, agradeço pelos ensinamentos, em especial ao Jonas, ao Luiz e ao Guerreiro que, mais do que professores, foram mestres. Foi a vitória do conhecimento!

A Iara, agradeço por ter me proporcionado o maior dos ensinamentos: olhar o mundo com os olhos do coração! Obrigada por ser minha amiga e, por vezes, minha irmã mais velha! Nossa vitória não poderia ser outra senão a vitória desse coração!

A minha orientadora, minha amiga, minha irmã mais velha, meu exemplo de pessoa, de mulher, de profissional... por vezes a minha mãe, Malu! Agradeço pelo carinho, pelo cuidado, pelos ensinamentos, pela paciência inabalável e as palavras sempre certeiras... Agradeço por me botar de pé tantas vezes, por me fazer acreditar outras tantas, por confiar no meu potencial quando até eu duvidava dele. Peço licença a Drummond para dizer que você é do tipo de pessoa que tem a 'alma perfumada'! Esse trabalho, essa parceria, essa sintonia tão fina, nós sabemos que, mais do que qualquer outra coisa, contra todas as adversidades, representam a vitória da vida!

RESUMO

A proposta deste trabalho consistiu em preparar carvão ativado por ativação química com cloreto de zinco ($ZnCl_2$), utilizando-se rejeitos da colheita de mamona como material precursor. O carvão preparado (CAM) foi utilizado como suporte para catalisadores heteropoliácidos (ácido tungstofosfórico – HPW) em reações de esterificação e transesterificação. Além disso, o CAM foi utilizado em testes de adsorção de moléculas modelo. A análise de CHN do carvão mostrou um alto teor de carbono e um aumento na razão C/H, o que indica maior aromaticidade dos materiais produzidos. Testes de acidez demonstraram que a superfície caracteriza-se pela presença de grupos fenólicos. Por meio dos espectros de infravermelho (FTIR) do material, observou-se que as bandas características de material lignocelulósico desapareceram no espectro do CAM, evidenciando a carbonização por pirólise do resíduo. Boa estabilidade térmica e alta área superficial BET de 1.410 m^2 g^{-1} também foram observadas. O teste de adsorção demonstrou elevada capacidade de adsorção de azul de metileno (370,4 mg g^{-1}) e fenol (145,0 mg g^{-1}) pelo CAM, superando os valores encontrados para o carvão ativado comercial (CAC): 312,5 e 128,0 mg g^{-1}, respectivamente. Foram preparados quatro tipos de catalisadores: (i) CAM com 25% de HPW (CAM 25%); (ii) CAM com 50% de HPW (CAM 50%); (iii) CAC com 25% de HPW (CAC 25%) e (iv) CAC com 50% de HPW (CAC 50%). Os catalisadores foram caracterizados pela análise de acidez, área superficial BET, análise térmica (ATG), FTIR, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). A seguir, os materiais foram testados em reações de esterificação. Nos testes catalíticos para as reações de esterificação do ácido oleico com etanol empregou-se o teor de 10% de catalisador, a 70 °C e 8 horas. Testes de lixiviação foram realizados. A quantificação dos ésteres obtidos nas reações foi feita por cromatografia em fase gasosa. Os resultados obtidos demonstraram que os catalisadores cujo suporte foi o CAM apresentaram melhores atividades, destacando-se o CAM (25%), com 93% de conversão. Todos os catalisadores apresentaram alta taxa de lixiviação. Para as reações de transesterificação do óleo de soja a biodiesel utilizou-se o teor de 2,5% de catalisador, a 150 °C e 4 horas. A quantificação do biodiesel obtido foi realizada por cromatografia em fase líquida. Os catalisadores mais ácidos, com maiores teores de HPW impregnado, apresentaram maiores atividades catalíticas, destacando-se o CAC (50%) com 37% de conversão.

Palavras-chave: Carvão Ativado. Heteropoliácidos. Catálise.

ABSTRACT

The purpose of this study was to prepare activated carbon by chemical activation with zinc chloride ($ZnCl_2$), using castor crop wastes as a precursor. Carbon prepared (CAM) was used as a support to heteropolyacids catalysts (tungstophosphoric acid – HPW) in esterification and transesterification reations. The CAM was also used in tests of adsorption of model molecules. CHN analysis showed a high carbon content and an increase in the C/H, indicating the higher aromaticity of the materials produced. Tests of acidity demonstrated that the surface is characterized by the presence of phenolic groups. Through the infrared spectra (FTIR) of the material, it was observed that the characteristic bands of lignocellulosic material disappeared in the spectrum of CAM, indicating the carbonization by pyrolysis of the waste. A good thermal stability and a high BET surface area of 1410 m^2 g^{-1} were also observed. The adsorption test showed a high adsorption capacity of methylene blue (370,4 mg g^{-1})and phenol (145,0 mg g^{-1}) by CAM, exceeding the values found for the commercial activated carbon (CAC): 312,5 and 128,0 mg g^{-1}, respectively. It was prepared four types of catalysts: (i) CAM with 25% of HPW (CAM 25%); (ii) CAM with 50% of HPW (CAM 50%); (iii) CAC with 25% of HPW (CAC 25%) and (iv) CAC with 50% of HPW (CAC 50%). The catalysts were characterized by analysis of acidity, BET surface area, thermal analysis (TGA), FTIR, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy X-ray (EDS). Then, materials were tested in esterification and transesterification reactions. In catalytic tests for the esterification of oleic acid with ethanol, it was used contents of 10% of catalyst at 70°C and 8 h. It was also conducted leaching tests. The quantification of the ester produced in the reactions was made by gas chromatography. The results showed that the catalysts whose support was the CAM showed better activities, highlighting the CAM (25%) with 93% conversion. All catalysts showed high leaching rate. For the transesterification of soybean oil to biodiesel, it was used contents of 2,5% of catalyst at 150°C and 4 h. The quantification of the biodiesel produced in the reactions was made by liquid chromatography. The more acidic catalysts, with higher concentrations of HPW impregnated showed higher catalytic activities, highlighting the CAC (50%) with 37% conversion.

Keywords: Activated Carbon. Heteropolyacids. Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões ativados.. 23
Figura 2 Estruturas do heteropoliânion Keggin representadas no poliedro (esquerda), átomos ligados (meio) e espaços preenchidos (direita) .. 27
Figura 3 Reação de esterificação 30
Figura 4 Mecanismo proposto para esterificação via catálise ácida 31
Figura 5 Reação de transesterificação 32
Figura 6 Transesterificação de um triglicerídeo 32
Figura 7 Mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida 34
Figura 8 Microscopia eletrônica de varredura dos resíduos da colheita da mamona (a) e do CAM (b) 51
Figura 9 Micrografias (a) CAC 25% e (b) CAC 50% 62
Figura 10 Micrografias (a) CAM 25% e (b) CAM 50%..... 62
Figura 11 Ânion de Keggin mostrando os quatros tipos de ligações dos oxigênios (KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2004) 63

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Isoterma de adsorção de N_2.para o (a) CAM e (b) CAC 46
Gráfico 2 Distribuição de volume de poros para (a) CAM e (b) CAC 48
Gráfico 3 Análise térmica dos resíduos dos resíduos da colheita da mamona e do CAM 50
Gráfico 4 Espectro de infravermelho dos resíduos da colheita da mamona e do CAM 52
Gráfico 5 Cinética de adsorção para o azul de metileno 100 mg L^{-1} 54
Gráfico 6 Cinética de adsorção para o fenol 100 mg L^{-1} 54
Gráfico 7 Isotermas de adsorção de azul de metileno 55
Gráfico 8 Isotermas de adsorção de fenol..... 57
Gráfico 9 Análise termogravimétrica dos catalisadores 61
Gráfico 10 Espectros de FTIR do HPW, CAM, CAC 25%, CAC 50%, CAM 25%, CAM 50% 64
Gráfico 11 Conversões utilizando os catalisadores e seus respectivos sobrenadantes 67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Análise química dos talos de mamona 20
Tabela 2 Condições cromatográficas 42
Tabela 3 Resultado da análise de sítios ácidos (método de Boehm)..... 45
Tabela 4 Parâmetros da caracterização textural do CAC e do CAM 47
Tabela 5 Análise elementar dos materiais 49
Tabela 6 Parâmetros de Langmuir para o azul de metileno 55
Tabela 7 Parâmetros de Langmuir para o fenol 57
Tabela 8 Acidez do HPW, dos suportes e catalisadores produzidos..... 59
Tabela 9 Área BET dos suportes e dos catalisadores produzidos 60
Tabela 10 Quantificação dos elementos presentes nos materiais em percentagem, utilizando técnica de EDS 65
Tabela 11 Teor de conversão de ácido oleico a oleato de etila 66
Tabela 12 Teor de conversão de óleo de soja a biodiesel 68

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	15
2	**REFERENCIAL TEÓRICO**	17
2.1	**Carvão ativado**	17
2.1.1	**Material precursor: a mamona**	18
2.1.2	**Preparação de carvões ativados**	20
2.1.3	**Processo de adsorção**	21
2.3.1.1	**Modelo de Langmuir**	24
2.1.4	**Carvão ativado como suporte para catalisadores**	25
2.2	**Catálise em fase heterogênea**	26
2.3	**Heteropoliácidos**	27
2.4	**Produção de biodiesel via transesterificação e esterificação**	28
2.5	**Esterificação**	30
2.6	**Transesterificação**	32
3	**MATERIAL E MÉTODOS**	35
3.1	**Amostragem**	35
3.2	**Caracterização dos precursores**	35
3.3	**Processo de ativação química e preparação do carvão ativado**	35
3.4	**Caracterização do carvão ativado**	36
3.4.1	**Área superficial BET**	36
3.4.2	**Análise elementar (CHNS-O)**	36
3.4.3	**Análise termogravimétrica (ATG)**	36
3.4.4	**Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**	37
3.4.5	**Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**	37
3.4.6	**Análise dos grupos superficiais e acidez**	37
3.5	**Adsorção**	38
3.5.1	**Cinética de adsorção**	38
3.5.2	**Testes de adsorção**	38
3.6	**Obtenção dos catalisadores**	39
3.7	**Caracterização dos catalisadores**	40
3.7.1	**Análise de acidez**	40
3.7.2	**Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)**	40
3.8	**Testes catalíticos**	41
3.8.1	**Reação de esterificação**	41
3.8.1.1	**Testes de acidez de Brönsted**	41
3.8.1.2	**Método de análise cromatográfica**	42
3.8.2	**Reação de transesterificação**	43
3.8.2.1	**Método de análise cromatográfica**	43
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	44
4.1	**Caracterização dos carvões ativados**	44

4.1.1 Análise de acidez e grupos superficiais 44
4.1.2 Adsorção/dessorção de N_2 45
4.1.3 Análise elementar (CHN) 49
4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG) 49
4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 50
4.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) 52
4.2 Teste de adsorção 53
4.2.1 Cinética de adsorção 53
4.2.2 Isotermas de adsorção 55
***4.2.2.1* Azul de metileno** 55
4.2.2.2 Fenol 56
4.3 Caracterização dos catalisadores 58
4.3.1 Análise de acidez 58
4.3.2 Área BET 59
4.3.3 Análise termogravimétrica (ATG) 60
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 61
4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) 63
4.3.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios x (EDS) 64
4.4 Testes catalíticos 65
4.4.1 Reação de esterificação 65
4.4.1.1 Teste de acidez de Brönsted 67
4.4.2 Reação de transesterificação 68
5 CONCLUSÃO 70
REFERÊNCIAS 72

1 INTRODUÇÃO

Ao longo de décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao ambiente. Uma importante parcela do processo de contaminação pode ser atribuída às atividades das refinarias de petróleo, indústrias químicas, têxteis e papeleiras. No entanto, deve-se levar em conta a participação das atividades agrícolas no aumento da quantidade de resíduos produzidos.

A produção de mamona no Brasil, em 2011, foi 82,3% superior à de 2010, ou seja, mais 82 mil toneladas foram colhidas. Esse aumento pode ser atribuído basicamente à demanda interna, destacando-se distribuição de sementes, assistência técnica e aquisições realizadas pela Petrobras junto aos agricultores familiares (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO - CONAB, 2011). A colheita e o processamento da mamona geram grandes quantidades de resíduos, sendo motivo de preocupações ambientais.

Os resíduos agrícolas são fontes ricas de materiais lignocelulósicos e, assim, vários estudos têm sido realizados com o objetivo de utilizar esses resíduos na obtenção de materiais com maior valor agregado.

A produção de materiais com maior área superficial, como o carvão ativado, utilizando como precursores os resíduos gerados da colheita da mamona, representa uma alternativa adequada para seu aproveitamento. O uso efetivo desse resíduo evitaria o descarte e ou a queima, além de poder elevar a renda para o produtor. O carvão ativado produzido desperta grande interesse em diversas áreas, sendo também um candidato atrativo como suporte para catalisadores, devido à sua tolerância à água, à grande área superficial, à capacidade de adsorção e, principalmente, à boa estabilidade química e térmica. Dessa forma, utilizando-se o carvão ativado, produzido a partir dos resíduos da mamona, como suporte para novos catalisadores para serem empregados em

reações de transesterificação e esterificação para a produção de biodiesel, fecha-se o ciclo da cadeia produtiva do biocombustível.

Industrialmente, o processo mais tradicional para a produção do biodiesel é baseado na transesterificação alcalina em meio homogêneo. Entretanto, esse processo deve ser realizado sob circunstâncias anidras e é limitado a fontes lipídicas de baixa acidez, para evitar a formação de sabões. Devido a essas limitações técnicas, uma variedade de processos vem sendo investigados, dentre os quais têm-se a esterificação e a transesterificação via catálise ácida. Nessas reações, geralmente, utilizam-se como catalisadores ácidos minerais, como H_2SO_4, em fase homogênea. No entanto, catalisadores em fase heterogênea têm se apresentado como uma alternativa potencial, pois seu uso, além de diminuir o impacto ambiental, pode tornar o processo de produção mais viável.

Dentre os catalisadores estudados, estão os heteropoliácidos, que podem ser utilizados tanto em fase homogênea como em fase heterogênea, devido às suas propriedades especiais, como possuir alta solubilidade em água e em solventes orgânicos e alta estabilidade térmica no estado sólido. Esses compostos possuem forte acidez de Brönsted, sendo, por conseguinte, muito utilizados na catálise ácida.

Nesse contexto, neste trabalho se propôs a produzir carvão ativado a partir dos resíduos gerados da colheita da mamona (talos, galhos, caule). Os carvões preparados foram testados quanto à sua capacidade de adsorção e utilizados como suporte de catalisadores (heteropoliácidos) em reações de esterificação e transesterificação de ácidos graxos, enfatizando a verificação do potencial desses catalisadores na produção de biodiesel via catálise ácida.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Carvão ativado

Carvões ativados são materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, e que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada, segundo o tamanho, em macro, meso e microporosidade (BÉGIN et al., 1990).

Quase todos os materiais que têm alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores já descritos na literatura são cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betume, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, piassava, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos (AVELAR et al., 2010; VARGAS et al., 2011; YAKOUT; SHARAF EL-DEEN, 2012).

A maior parte dos materiais carbonáceos possui certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m^2g^{-1}. No decorrer da ativação, a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial superior a 800 m^2g^{-1} (BÉGIN et al., 1990).

As aplicações dos carvões ativados são inúmeras, podendo-se citar a purificação de águas residuais industriais (DIAS et al., 2007) e o uso como suporte de catalisadores em diversas reações (YANG; CHIANG; BURKE, 2011).

Os materiais vegetais têm sido muito empregados na produção de carvão ativado, atualmente. Estes materiais são constituídos, basicamente, pelos

compostos estruturais ou celulares (celulose, hemiceluloses e lignina) e constituintes menores, que incluem compostos orgânicos (ésteres, álcoois, esteroides e outros) e inorgânicos ou compostos minerais (sulfatos, oxalatos, carbonatos ou silicatos de cálcio, potássio e magnésio, principalmente). A proporção desses constituintes varia para cada material (SJÖSTTRÖM, 1981). A utilização de materiais com alto teor de lignina como precursores de carvão ativado é vantajosa, uma vez que seu alto conteúdo fenólico proporciona maiores rendimentos em carvão, quando comparado aos obtidos dos dois outros componentes macromoleculares: celulose e hemiceluloses (KHEZAMI et al., 2005). Os constituintes menores (cinzas) também devem ser analisados, sendo preferível um material precursor com baixo teor de desses compostos, pois a presença de material inorgânico pode interferir negativamente na capacidade de adsorção do carvão.

2.1.1 Material precursor: a mamona

A mamona (*Ricinus communis* L.), também conhecida como carrapateira ou rícino, é uma espécie de origem tropical que ocorre naturalmente desde a longitude 40º norte até 40º sul, sendo cultivada comercialmente em mais de 15 países. O gênero *Ricinus* é considerado monotípico, pertence à família *Euphorbiaceae*, sendo reconhecidas as subespécies *R. sinensis*, *R. zanzibarensis*, *R. persicus* e *R. africanus*, abrangendo 25 variedades botânicas, todas compatíveis entre si (SAVY FILHO, 2005).

No Brasil, a região nordeste é a principal produtora de mamona, respondendo por 87,8% da safra de 2010 e 93% da safra de 2011, destacando-se os estados da Bahia, que lidera o ranking com 130,1 mil toneladas (equivalente a 71% da produção brasileira e 76,2% do Nordeste) e do Ceará, segundo maior produtor, com produção em torno de 40 mil toneladas (CONAB, 2011). Esta

oleaginosa também apresenta grande possibilidade de ser cultivada com sucesso na região norte de Minas Gerais, devido às suas características edofoclimáticas. É uma planta resistente à seca, com grande agressividade de seu sistema radicular, capaz de buscar água a grandes profundidades. Apresenta grandes variações na sua arquitetura, bem como no hábito de crescimento, no porte e na coloração do caule e das folhas. Em sistemas de cultivo, a mamona pode atingir porte de 1 a 8 m de altura, com produção de matéria seca variando de 6 a 10 toneladas por hectare (hastes e folhas). O desenvolvimento da planta depende das condições locais de clima e solo e da variedade utilizada (AZEVEDO; LIMA, 2001).

A mamona é considerada uma cultura essencialmente industrial, pois o seu óleo não é utilizado na alimentação humana ou animal, sendo utilizado como matéria-prima para as indústrias química, cosmética e farmacêutica, entre outras (SILVA et al., 2004). Além disso, pode-se explorar a potencialidade dos coprodutos da cadeia produtiva da mamona, como o farelo, a casca e a torta, produzida na extração de óleo (SILVA et al., 2012).

A cultura da mamona fornece, além do óleo, grande quantidade de resíduos agrícolas fibrosos. Normalmente, folhas, ramos, talos e caules da mamona são destruídos (queimados), visando preparar convenientemente o terreno para novos plantios. Esse procedimento não se justifica nos dias atuais, pois, além de não ser ambientalmente correto, representa um desperdício de biomassa, que poderia ser utilizada para fins lucrativos.

Na Tabela 1 são apresentados os dados referentes à análise química dos talos de mamona (NUNES et al., 2008).

Tabela 1 Análise química dos talos de mamona

Constituinte	Teor (%)
Cinzas	7,6
Extrativos	20,3
Lignina (Klason)	17,1
Celulose	56,5
Hemicelulose	9,8

2.1.2 Preparação de carvões ativados

Carvões ativados são obtidos por meio de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte, à temperatura superior a 473K. A ativação, processo subsequente à pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial (CLAUDINO, 2003).

O processo de ativação do carvão pode ocorrer por ativação química ou física. A natureza do precursor, o método e as condições de ativação determinarão as características de porosidade no carvão ativado, incluindo a distribuição do tamanho de poro, a estrutura do poro e a química superficial (SENTORUN-SHALABY et al., 2006).

Agentes desidratantes e/ou oxidantes, tais como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, cloreto de cálcio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, persulfato de amônio e cloreto de zinco, produzem ativação química do carvão. A ativação química envolve impregnação do material precursor com esses reagentes químicos, antes ou após a etapa de pirólise. A característica comum desses agentes impregnados é sua habilidade para carbonização e, consequentemente, desenvolvimento de uma estrutura porosa desejável. Dentre os agentes de ativação química, o cloreto de zinco é o mais comumente utilizado

no processo de preparação de carvão ativado (RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1992).

A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente vapor d' água e gás carbônico ou ambos). Nesse modo de ativação, a matéria-prima é inicialmente transformada em carvão por processo de pirólise e o produto é a seguir submetido à ação dos gases oxidantes, a elevadas temperaturas (LEÃO, 1986).

A ativação química apresenta muitas vantagens, quando comparada à ativação física, quando se objetiva a obtenção de um carvão com características especiais (porosidade, grupos superficiais, etc.). Entre elas estão: (i) menores temperaturas de ativação, entre 600 e 800 °C, se comparada à temperatura de ativação entre 700 e 1.000 °C, usada na ativação física (EL-HENDAWY et al., 2008), (ii) menores tempos de ativação (NOWICKI; PIETRZAK; WACHOWSKA, 2008), (iii) único estágio de ativação (carbonização/ativação simultâneas), (iv) alto rendimento e (v) melhores áreas superficiais (VARGAS et al., 2011).

O desenvolvimento da área superficial interna e porosidade, especialmente micro e mesoporos, é de grande importância, uma vez que permite ao carvão adsorver altas quantidades de vários tipos de substâncias gasosas e líquidas. Devido a tais características, carvões ativados têm sido utilizados há milhares de anos e tem se tornado, atualmente, um adsorvente extremamente versátil e de grande significância industrial.

2.1.3 Processo de adsorção

Adsorção é um processo físico-químico em que uma espécie química (o adsorbato) se fixa na superfície de outra espécie química, denominada

adsorvente (ATKINS, 2006). É um processo dinâmico em que moléculas são continuamente trocadas entre uma solução e o adsorvente.

Existem dois tipos principais de adsorção: física e química. A adsorção física é um fenômeno reversível, no qual se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são as forças de Van der Waals, que operam em estados líquido, sólido e gasoso. As energias liberadas são relativamente baixas e atingem rapidamente o equilíbrio. Na adsorção química, ou quimissorção, ocorre formação de ligação química entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida de forma irreversível e a liberação de uma quantidade de energia considerável, da ordem de uma reação química (RUTHVEN, 1984).

As características da adsorção em carvão ativado são determinadas pela sua estrutura de poros (magnitude e distribuição de volume de poros) e química de superfície (tipos de grupos funcionais presentes). Os tamanhos de poros, que fornecem a maior capacidade de adsorção, geralmente se correlacionam com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de pequenas moléculas se relaciona com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes) se correlaciona mais diretamente com o volume de meso e macroporos (KRUPA; CANNON, 1996).

Nos carvões ativados podem existir grupos funcionais, tais como carboxilas, fenóis, lactonas e éteres, entre outros (Figura 1), os quais determinam o caráter ácido-base desses materiais.

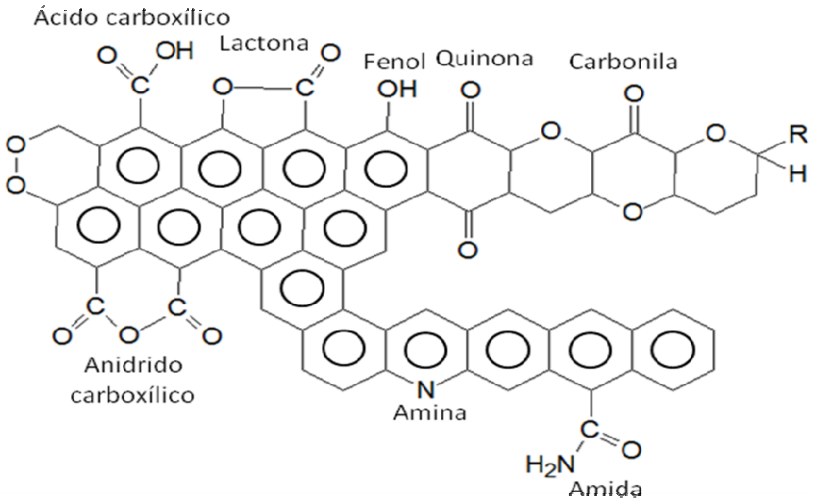


Figura 1 Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões ativados

A mudança elétrica dos grupos da superfície pode também aumentar ou diminuir a adsorção de determinadas moléculas. Se o adsorbato tem a mesma carga eletrostática da superfície do carvão, ocorre repulsão, o que leva à diminuição da adsorção. Entretanto, se o adsorbato e a superfície do carvão possuem cargas opostas, a adsorção aumenta (AYGÜN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003).

A velocidade de adsorção pode ser afetada por fatores como temperatura, pH, concentração inicial do adsorbato, agitação do sistema, tamanho das partículas do adsorvente e sua distribuição de tamanho dos poros (SUN; XU, 1997).

A quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente decresce com o aumento da temperatura, já que todos os processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante, a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como isoterma de adsorção (CLAUDINO, 2003).

Por meio do estudo das isotermas de adsorção, pode-se obter informações sobre área superficial, estrutura porosa e mecanismo de adsorção. Além disso, as isotermas indicam a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes, em condições experimentais (AYYAPPAN et al., 2005). As isotermas podem, frequentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente com a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorbato. Essas equações provêm de modelos teóricos, sendo mais utilizados os modelos de Langmuir, Freundlich e Brunauer-Emmet-Teller, ou BET (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

2.3.1.1 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 (SCHNEIDER, 2008).

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

a) as moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície, chamados de “sítios de adsorção”;
b) a energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer ponto da superfície e é independente da presença ou da ausência de moléculas adsorvidas na vizinhança, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético;
c) a quantidade máxima possível de adsorção é a que corresponde à monocamada.

Possui a seguinte equação:

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

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) [L g^{-1}] 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.

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

2.1.4 Carvão ativado como suporte para catalisadores

A intenção de se obter novos materiais com propriedades definidas, tais como acidez, seletividade e atividade catalítica, entre outros, por meio da modificação de superfícies de suportes, tem estimulado o desenvolvimento de pesquisas em diversas áreas. Muitos catalisadores industriais consistem de metais ou compostos de metais suportados em matrizes apropriadas, com a função básica de manter a fase ativa em um estado altamente disperso. Entretanto, é bastante conhecido que o papel do suporte não é somente este. Ele

pode contribuir para a atividade do catalisador, podendo reagir com os mesmos durante o processo de preparação. Além disso, a interação entre a fase ativa e o do suporte pode afetar a atividade catalítica dos compósitos formados (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998).

2.2 Catálise em fase heterogênea

Catálise em fase heterogênea é um termo químico que descreve a catálise na qual o catalisador se encontra em uma fase diferente dos reagentes. Normalmente, o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida, em solução ou gasosa. Para que ocorra a reação, um ou mais reagentes se difundem sobre a superfície do catalisador que, então, irá adsorvê-los. Esse transporte dos reagentes e produtos de uma fase para outros locais é um dos fatores dominantes que limitam a velocidade da reação. É importante entender a natureza desse transporte, a química na superfície, assim como a dispersão, que são as áreas mais importantes no estudo da catálise heterogênea. A difusão e a velocidade de reação para diversas reações na superfície dependem, exclusivamente, da constante de velocidade e da concentração dos reagentes (SMITH; NOTHEISZ, 1999).

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 de 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 do 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).

2.3 Heteropoliácidos

Heteropoliácidos (HPAs) são compostos ácidos, constituídos por ânions polioxometalatos, que correspondem a octaedros de metal-oxigênio (MO_6) ligados a um heteroátomo (P, Si, Ge, Sn, etc.). Os mais estudados e aplicados em catálise são os heteropoliácidos que apresentam a estrutura de Keggin, cuja fórmula pode ser escrita como $Xn^{+1}M_{12}O_{40}^{(8-n)}$, em que o heteroátomo (X) é, normalmente, P^{5+} ou Si^{4+} (mas também pode ser As^{5+} ou Ge^{4+}) e o metal (M) Mo^{6+}, W^{6+}, V^{5+}, Sn^{4+}, entre outros. A unidade básica de construção desses HPAs é um octaedro formado por um metal cercado por seis átomos de oxigênios (MO_6); três desses octaedros se juntam, de modo que cada um divide uma face com os outros dois, formando a estrutura secundária M_3O_{10}, na qual um átomo de oxigênio é compartilhado por três átomos metálicos. É este oxigênio que se liga ao heteroátomo. Quatro grupos de M_3O_{10} circundam o heteroátomo em coordenação tetraédrica e cada um deles compartilha os átomos de oxigênio dos vértices com os outros três, formando, assim, o HPA, cuja estrutura é mostrada na Figura 2 (POPE, 1983).

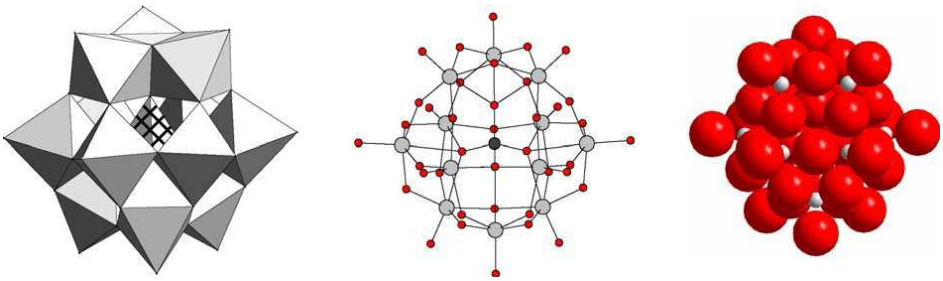


Figura 2 Estruturas do heteropoliânion Keggin representadas no poliedro (esquerda), átomos ligados (meio) e espaços preenchidos (direita)

O átomo central é o fator mais importante na determinação da acidez dos HPAs, que são ácidos de Brönsted tão fortes quanto alguns ácidos inorgânicos (HNO_3, H_2SO_4 ou mesmo $HClO_4$). Um exemplo de ordem decrescente de acidez é: PW_{12}>PMo_{12}>SiW_{12}>AsW_{12}>GeW_{12}. Em solução aquosa, todos os prótons dos HPAs estão completamente dissociados (KOZHEVNIKOV, 1998).

A estabilidade térmica dos HPAs com estrutura de Keggin diminuem na ordem $H_3PW_{12}O_{40}$ (465°C)>$H_4SiW_{12}O_{40}$ (445°C)>$H_3PMo_{12}O_{40}$ (375°C)>$H_4SiMo_{12}O_{40}$ (350°C). O ácido mais forte é também o mais estável termicamente (KOZHEVNIKOV, 2007; KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2004). Em temperaturas mais altas, eles se decompõem formando óxidos (GAMELAS et al., 1999).

2.4 Produção de biodiesel via transesterificação e esterificação

O biodiesel é composto de ésteres de cadeias longas, derivados de ácidos graxos livres oriundos de lipídios renováveis, como óleo vegetal ou gordura animal. A principal vantagem desse tipo de combustível é a sua fonte renovável. O biodiesel é, hoje, uma das principais fontes alternativas de combustível que podem ser usadas puras ou misturadas ao diesel em proporções adequadas (OLIVEIRA, 2007).

O Brasil vem sendo apontado como futuro líder na produção de biodiesel, devido às suas excelentes condições de clima, solo e imensa extensão territorial, que são propícias para a plantação de diversas oleaginosas. Com tantas especulações, o governo federal brasileiro criou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), visando à implementação da produção e uso do biodiesel de forma sustentável.

O grande desafio é criar viabilidade e sustentabilidade da produção desse combustível, uma vez que, ainda hoje, somente biodiesel de óleo de soja,

algodão e girassol não precisam de aportes do estado, o que limita a produção basicamente à região centro-sul. Com o crescente número de pesquisas nesse segmento, seguem também as preocupações ambientais e sociais desse processo (OLIVEIRA, 2007).

Atualmente, a produção do biodiesel é realizada, principalmente, por transesterificação básica homogênea. Esse método apresenta sérios inconvenientes que limitam a sua produção e aumentam o seu custo. Dentre estes, podem-se destacar a elevada corrosão dos reatores, a lenta e incompleta separação dos ésteres da fase que contém glicerol, além da inconveniente reação de saponificação, favorecida, principalmente, quando o teor de ácidos graxos livres é maior que 1,0% (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010; LAM; LEE; MOHAMED, 2009). Dessa forma, novas rotas para a obtenção do biodiesel tornam-se importantes para o processo, principalmente quando se têm óleos vegetais com altos teores de ácidos graxos livres.

Neste contexto, a esterificação, que consiste na formação de ésteres por meio da reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, vem sendo considerada uma rota promissora para a obtenção de biodiesel (ARANDA et al., 2009).

Os catalisadores homogêneos, usualmente ácidos minerais fortes, apresentam excelentes rendimentos reacionais, mas são associados a problemas de corrosão de equipamentos, além de dificultarem a separação dos produtos. Já os catalisadores heterogêneos apresentam menores rendimentos, devido a problemas de transferência de fase dos reagentes. Dessa forma, o 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 para os equipamentos (VIEIRA, 2011).

2.5 Esterificação

Reação de esterificação é uma reação de condensação em que a formação da água se dá pela cisão da ligação entre o carbono e o oxigênio da hidroxila do ácido carboxílico e entre o oxigênio e o hidrogênio da hidroxila do álcool (OLIVEIRA, 2007).

O método de esterificação mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água (Figura 3). Essa reação em temperatura ambiente é muito lenta, no entanto, pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brösnted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas (CARDOSO, 2008).

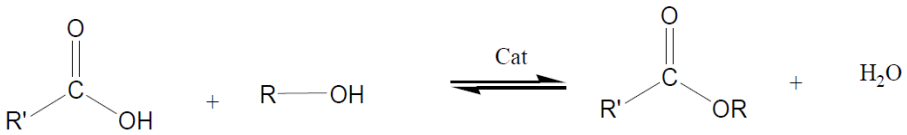


Figura 3 Reação de esterificação

Nos últimos anos, os HPAs têm chamado a atenção dos pesquisadores como catalisadores ácidos, embora apresentem baixa área superficial. Quando suportados, tornam-se mais eficientes para os processos de esterificação em processos heterogêneos (OLIVEIRA, 2007).

O mecanismo clássico proposto para a reação de esterificação via catálise ácida está ilustrado na Figura 4, em que é apresentada, esquematicamente, cada etapa com características de equilíbrio de reação (OLIVEIRA, 2007).

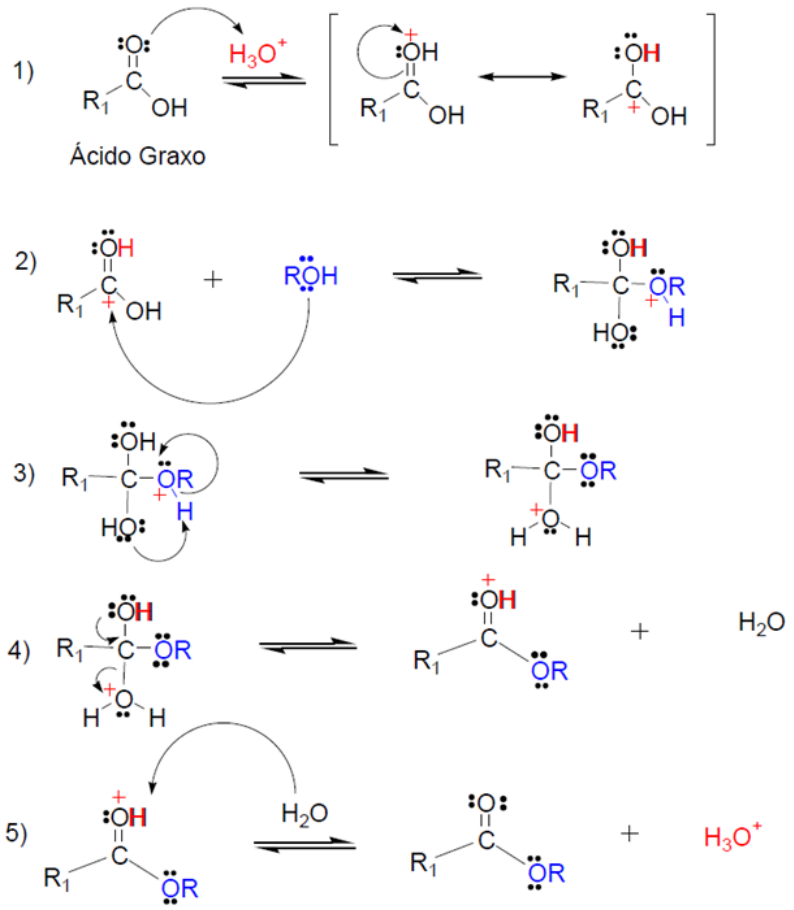


Figura 4 Mecanismo proposto para esterificação via catálise ácida

Nesse mecanismo, na primeira etapa ocorre a protonação do oxigênio do grupo acila do ácido carboxílico, pelo ataque do hidrogênio ácido do catalisador, que é um ácido mais forte, dando origem a um carbocátion. Na segunda etapa ocorre o ataque da hidroxila do álcool nesse carbocátion que, após a interação, forma o carbono sp^3. Na etapa 3, em questão de estabilidade, o próton da hidroxila do álcool transfere um próton para a hidroxila do íon carboxilado, justificando, assim, a cisão entre o oxigênio e o hidrogênio da hidroxila da molécula de álcool. Na etapa 4 se observa a perda da molécula de água,

justificando, assim, a cisão entre o carbono e o oxigênio da hidroxila do ácido carboxílico, formando-se o éster protonado que, com a perda do próton, passa para a etapa 5, completando o ciclo reacional (OLIVEIRA, 2007).

2.6 Transesterificação

Transesterificação é o termo geral utilizado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro, por meio da troca de grupos alcoóxidos (Figura 5) (URIOSTE, 2004).

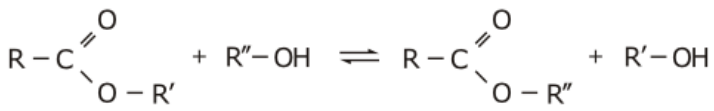


Figura 5 Reação de transesterificação

Atualmente, a principal produção de biodiesel se dá por meio de reação de transesterificação de óleos vegetais, em que um triglicerídeo reage com um álcool, na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 6) (URIOSTE, 2004).

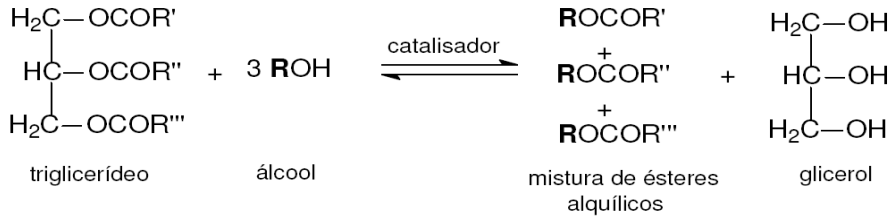


Figura 6 Transesterificação de um triglicerídeo

Nas reações de transesterificação, os catalisadores utilizados podem ser bases ou ácidos diluídos, enzimas ou materiais sólidos (catalisadores heterogêneos). Dentre os catalisadores ácidos para esse tipo de reação podem ser citados os tradicionais ácidos de Bronsted (H_2SO_4, HCl etc.) e, ainda, os HPA que têm apresentado bons resultados, tanto em catálise homogênea quanto heterogênea. O mecanismo de transesterificação catalisada por ácidos está esquematizado na Figura 7 (GARCIA, 2006).

O primeiro passo é a ativação da carbonila, o que a torna susceptível ao ataque nucleofílico do álcool. Após a adição do nucleófilo ocorre um prototropismo intermolecular, o que permite a eliminação do diglicerídeo (grupo abandonador). A última etapa é a desprotonação da carbonila do novo éster formado (GARCIA, 2006).

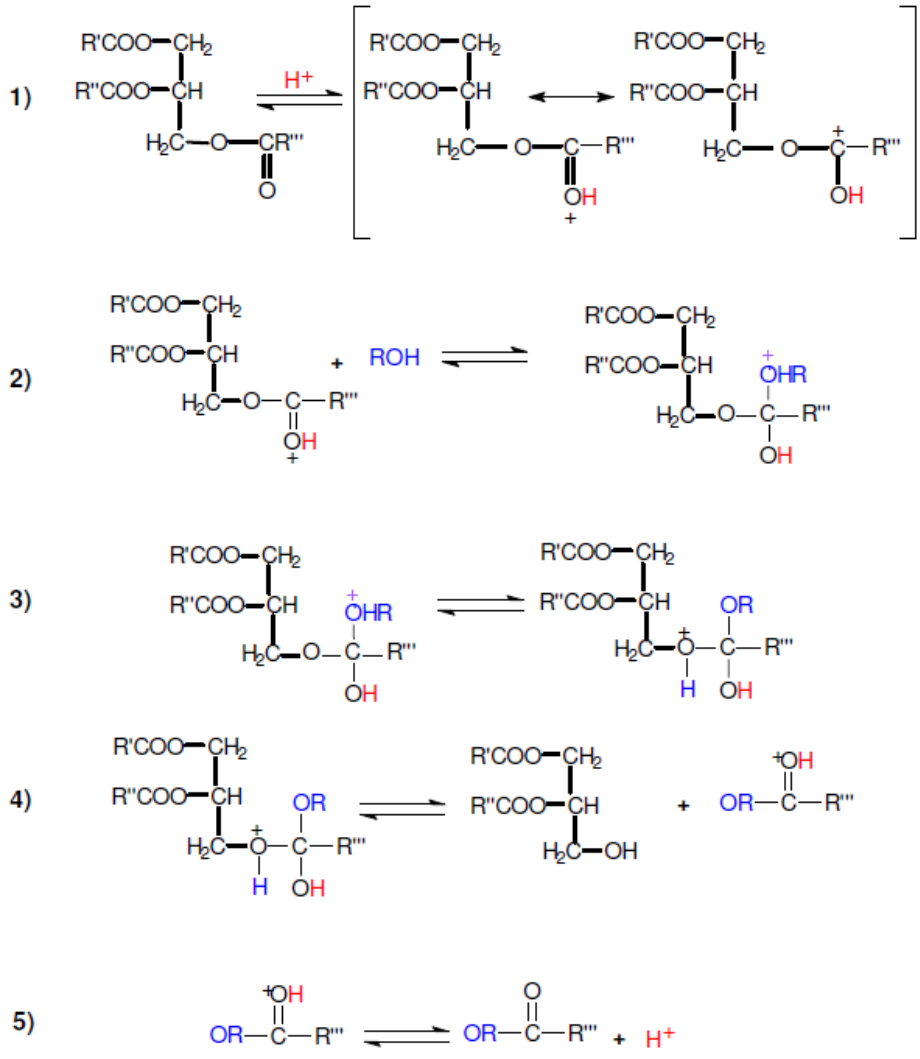


Figura 7 Mecanismo da reação de transesterificação via catálise ácida

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostragem

Foram utilizadas amostras de resíduos da colheita de *Ricinus communis* L., da variedade vermelha, cedidos pelo Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras.

Os resíduos foram secos em estufa, a 105 °C e, em seguida, moídos. O material foi peneirado, utilizando-se, no preparo do carvão ativado, apenas a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh.

3.2 Caracterização dos precursores

O resíduo moído foi caracterizado quanto ao teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio, em um em aparelho Flash EA série 1112 da Thermo Scientific.

Para a determinação do teor de cinzas (minerais) foi utilizada a Norma M 11/77 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP, 2010).

3.3 Processo de ativação química e preparação do carvão ativado

Os resíduos foram impregnadas com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) na proporção 1:1 em massa e, em seguida, levados à estufa, a 110 °C, por 24 horas. O produto resultante foi submetido a aquecimento programado de 10 °C min^{-1}, sob atmosfera inerte (N_2), em forno tubular, para a formação do material carbonáceo. O material impregnado com $ZnCl_2$ foi, então, pirolisado e ativado, a 500 °C, por 3 horas.

O carvão de resíduos da mamona ativado com $ZnCl_2$ (CAM) foi lavado com uma solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) 1:1 e água destilada até pH neutro e novamente levado à estufa.

3.4 Caracterização do carvão ativado

3.4.1 Área superficial BET

A área superficial e a distribuição de tamanho dos poros do material foram obtidas por meio das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K, em um equipamento AUTOSORB-1, Quantachrome. As amostras foram, inicialmente, tratadas, a 250 °C, sob fluxo de nitrogênio, por 12 horas. A área superficial específica foi calculada pelo método BET e a distribuição de tamanho de poros, pelo método BJH.

3.4.2 Análise elementar (CHNS-O)

O material (aproximadamente 3 mg) foi analisado quanto aos teores dos elementos C, H, N e S, em um aparelho FLASH EA série 1112, da Thermo Scientific. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.4.3 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica do CAM preparado foi realizada em um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH. Foram utilizados, aproximadamente, 5 mg de amostra, sendo estes aquecidos, a 10 °C min^{-1}, de 30 °C a 900 °C, sob fluxo de N_2, ou aquecidas, a 10 ^oC min^{-1}, de 30 ^oC a 900 ^oC, sob fluxo de ar.

3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia superficial do material foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, empregando tensão de 25kV.

As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, utilizando-se fita de carbono dupla face, sendo, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050).

3.4.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise do material por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em equipamento Digilab Excalibur, série FTS 3000, na faixa espectral de 500 a 4.000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1}. As amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr.

3.4.6 Análise dos grupos superficiais e acidez

A metodologia utilizada baseia-se no uso de reações da química orgânica para a caracterização dos oxigênios quimiossorvidos na superfície do carvão ativado (CA), como grupos carboxílicos, fenólicos e lactonas (BOEHM, 1994). Estes grupos reagem com diferentes bases em uma típica reação de neutralização: ácidos carboxílicos podem ser neutralizados pela reação com bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$); ácidos carboxílicos e lactonas são neutralizados com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e todos estes grupos mais os fenóis podem ser neutralizados por hidróxido de sódio (NaOH) (GUILARDUCI et al., 2006).

O procedimento consistiu em pesar 0,50 g de material, que foram colocados em agitação, durante 24 horas, com 20 mL de $NaHCO_3$, 0,05 mol L^{-1}. O mesmo processo foi realizado utilizando os regentes Na_2CO_3 e NaOH (0,05 mol L^{-1}). Após esse período, uma alíquota de 10 mL foi retirada de cada frasco e colocada em contato com 20 mL de ácido clorídrico (HCl) (0,05 mol L^{-1}), durante duas horas, na presença de fluxo de nitrogênio, para desgaseificar a amostra. Após as duas horas, realizou-se a titulação, em um titulador automático 888 Titrando Metrohm, com solução padronizada de NaOH, para se obter a quantidade do ácido que foi neutralizada. A partir destes dados pode-se calcular o número de sítios relacionados ao conjunto de grupos orgânicos de caráter ácido (OICKLE et al., 2010).

3.5 Adsorção

3.5.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção foi realizada utilizando-se 10 mg do CAM e 10 mL de solução de azul de metileno e fenol, com concentração de 100 mg L^{-1}.

Em intervalos pré-determinados, alíquotas das soluções foram retiradas e suas concentrações determinadas. Um aparelho UV-visível (Biosystems, modelo SP-2000 UV) foi utilizado para a determinação das concentrações do azul de metileno (λ = 665 nm) e fenol (λ = 270 nm).

3.5.2 Testes de adsorção

O carvão ativado obtido foi testado na adsorção de azul de metileno e fenol. A isoterma de adsorção foi obtida empregando-se 10 mg de CAM e 10 mL das soluções de diferentes concentrações dos adsorbatos, as quais foram

mantidas sob agitação de 100 rpm, durante 24 horas, à temperatura ambiente (25 °C). A determinação da concentração de equilíbrio foi realizada no UV-visísel (Biosystems, modelo SP-2000 UV), com comprimento de onda de 665 nm, para o azul de metileno e 270 nm para o fenol.

Foram preparadas curvas de calibração com soluções de concentrações variando de 0-1000 mg L^{-1} para o azul de metileno e para o fenol.

A quantidade de adsorbato adsorvida, por unidade de massa de adsorvente, foi calculada pela seguinte equação:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - Ceq)V}{m} \qquad \text{(Equação 3)}$$

em que C_0 (mg L^{-1}) e C_{eq} (mg L^{-1}) representam as concentrações inicial e no equilíbrio, respectivamente, V (L) o volume de adsorbato e m (g) a massa de adsorvente. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se os modelos de Langmuir. Para efeito de comparação, os testes também foram realizados com o carvão ativado comercial da marca Fluka® (CAC).

3.6 Obtenção dos catalisadores

Para a obtenção dos catalisadores, foram utilizados, como suporte, o CAC e o CAM.

A impregnação foi realizada fazendo-se uma solução 1:1 v/v de água destilada e etanol, à qual se acrescentaram o suporte e o ácido tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$ – HPW), nas proporções de 50% ou 25% em massa de HPW em relação ao suporte. Cada solução foi deixada sob agitação magnética, durante 24 horas.

A secagem foi realizada durante 8 horas sendo que, a cada 2 horas, a temperatura da estufa foi aumentada de 60 °C iniciais para 80 °C, em seguida a 100 °C e, finalmente, a 120 °C.

Após esta etapa, o material foi levado a um forno tubular e aquecido sob fluxo de N_2 (10 mL min^{-1}), a 400 °C, por 3 horas.

Os materiais foram, então, lavados com aproximadamente 100 mL de uma solução 0,1 mol L^{-1} de HCl, filtrados em papel de filtro e levados novamente à estufa.

Os catalisadores produzidos a partir do carvão ativado comercial foram denominados CAC (50%) e CAC (25%), dependendo da quantidade de HPW impregnada. O mesmo ocorreu com os catalisadores obtidos do carvão da mamona, que foram denominados CAM (50%) e CAM (25%).

3.7 Caracterização dos catalisadores

3.7.1 Análise de acidez

O procedimento consistiu em pesar 0,50 g de material, que foram colocados em agitação, durante 24 horas, com 20 mL de NaOH (0,05 mol L^{-1}). Após esse período, uma alíquota de 10 mL foi retirada do frasco e colocada em contato com 20 mL de HCl (0,05 mol L^{-1}), durante duas horas, na presença de fluxo de nitrogênio, para desgaseificar a amostra. Após as duas horas, realizou-se a titulação, em um titulador automático 888 Titrando Metrohm, com solução padronizada de NaOH, para se obter a quantidade neutralizada do ácido. A partir destes dados pode-se calcular o a acidez total do material.

3.7.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

As análises de EDS foram realizadas em um equipamento MEV (LEO EVO 40XVP) acoplado com o EDS (analisador de energia de raios X dispersos).

Os catalisadores também foram caracterizados por análise de área superficial BET, análise termogravimétrica (ATG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), conforme descrito nos itens 3.4.1, 3.4.3, 3.4.4 e 3.4.5, respectivamente.

3.8 Testes catalíticos

3.8.1 Reação de esterificação

Para avaliar o desempenho dos catalisadores preparados frente às reações de esterificação, foram utilizados ácido oleico e etanol. As condições adotadas foram estipuladas após uma revisão de literatura (CARDOSO, 2008; OLIVEIRA, 2007; SOCROCCARO, 2009).

Os testes catalíticos foram realizados à temperatura de 70 °C, em um tempo de 8 horas e com agitação de 300 rpm, para todas as amostras. As reações foram feitas em sistema fechado. Em tubo de vidro de 10 mL, com tampa com septo, adicionaram-se 0,56 mL de ácido oleico e 5 mL de etanol (razão molar de 1:50). O catalisador foi utilizado na proporção de 10% em massa em relação à massa ao ácido graxo. Os produtos foram analisados conforme item 3.11.

3.8.1.1 Testes de acidez de Brönsted

Adicionaram-se, em um frasco de vidro, 0,05 g de catalisador e 5 mL de etanol, deixando-se sob agitação, a 300 rpm e aquecimento a 70 °C. Após 2 horas, todo o sobrenadante foi retirado e transferido para um novo frasco. Acrescentaram-se a este frasco 0,56 mL de ácido oleico, para a realização da reação de esterificação. As condições de reação foram iguais as do item 3.8.1. Os produtos destas reações foram analisados como descrito no item 3.8.1.2.

3.8.1.2 Método de análise cromatográfica

Os teores de ésteres obtidos em todas as amostras foram quantificados pelo CG-FID Shimadzu CG – 2010, conforme as condições apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 Condições cromatográficas

Volume de injeção	1 µL
Modo de injeção	split 1 : 20
Programação da coluna	Temperatura inicial de 60 °C
	Aquecimento até 240 °C a 3 °C min^{-1}
	Aquecimento até 270 °C a 10 °C min^{-1}
	Permanece em 270 °C por 7 minutos
	Fluxo de N_2 a 0,66 mL min^{-1}
Injetor	Temperatura de 220 °C
Detector	Temperatura de 290 °C

Foram utilizados coluna capilar com fase fenil 5% e dimetilpolisiloxano 95% de tamanho 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Equity™- 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 por meio da área do pico do cromatograma obtido para o oleato de etila formado durante a reação, utilizando-se os diferentes catalisadores preparados.

3.8.2 Reação de transesterificação

As reações de transesterificação foram realizadas utilizando-se óleo de soja e metanol. As condições reacionais testadas foram 150 °C, 4 h, 2,5% de catalisador (em relação à massa de óleo) e razão molar 6:1 (álcool:óleo).

Os experimentos catalíticos foram conduzidos em um reator de aço PARR 5500 Series Compact Reator de 100 mL, com controlador PARR 4843 de temperatura, pressão e agitação mecânica. As reações foram conduzidas sob agitação constante de 800 rpm. Os reagentes foram colocados ao mesmo tempo no reator, permanecendo sem agitação até que o sistema atingisse a temperatura desejada; neste ponto, os tempos reacionais começaram a ser registrados.

3.8.2.1 Método de análise cromatográfica

Os produtos das reações de transesterificação foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), em cromatógrafo Shimadzu CTO – 20A (detector UV-vis, λ = 205 nm) equipado com uma coluna Shim-Pack VP-ODS (C-18, 250 mm, 4,6 mm i.d.). Foram utilizados, em todos os experimentos, um volume de injeção de 20 µL e um fluxo de solvente de 1 mL min^{-1}. A temperatura da coluna foi mantida constante a 313 K. Todas as amostras foram dissolvidas em 2-propanol–hexano (5:4, v:v). Foi utilizado um gradiente binário de 18,5 min:100 % de metanol em 0 min, 50% de metanol e 50% de 2-propanol–hexano (5:4, v:v) em 10 minutos e, em seguida, uma eluição isocrática com a mesma composição nos últimos 8 minutos e 30 segundos Todos os solventes foram filtrados em um filtro Millipore de 0,45 µm, antes do uso.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos carvões ativados

O carvão ativado dos resíduos de mamona (CAM) foi preparado pela ativação química com $ZnCl_2$, um bom agente desidratante, capaz de fornecer características desejáveis ao material, como a porosidade que resulta na elevada área superficial.

Os resíduos da mamona foram escolhidos como material precursor por serem abundantes e representarem um passivo ambiental, além de possuírem baixo teor de cinzas em sua constituição, como pode ser notado na Tabela 1.

Para fins de comparação, o carvão ativado comercial da marca Fluka® (CAC) foi utilizado nas análises.

4.1.1 Análise de acidez e grupos superficiais

Os resultados obtidos da titulação de Boehm, apresentados na Tabela 3, mostram que a superfície do CAM caracteriza-se, principalmente, pela presença de grupos fenólicos, representando 78% da acidez total do material. Os grupos fenólicos são ácidos fracos e sua desprotonação ocorre apenas em pH maior que 10. Percebe-se também a ocorrência de grupos ácidos fortes, como os carboxílicos, totalizando 22%. Praticamente não foram detectados sítios ácidos para a faixa de pKa correspondente às lactonas.

Realizou-se também a titulação do CAC com NaOH, obtendo-se acidez total de 1,50 mmol g^{-1}.

Tabela 3 Resultado da análise de sítios ácidos (método de Boehm)

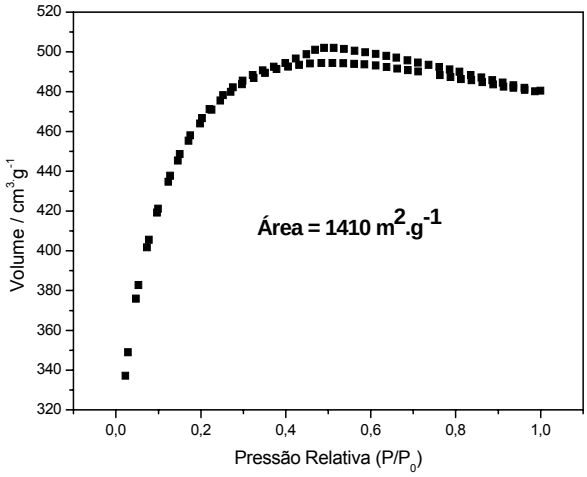
Ácidos carboxílicos ($mmol.g^{-1}$)	Lactonas ($mmol.g^{-1}$)	Fenólicos ($mmol.g^{-1}$)	Total sítios ácidos ($mmol.g^{-1}$)
0,249	0,002	0,892	1,143

Clark (2010) preparou carvão ativado quimicamente com H_3PO_4, a partir de torta de grãos de café defeituosos. Realizando a titulação de Boehm, o autor encontrou acidez total de 5,469 $mmol.g^{-1}$. Deste montante, 40,57% corresponderam a ácidos carboxílicos, 3,82% corresponderam a lactonas e 51,64% corresponderam a grupos fenólicos.

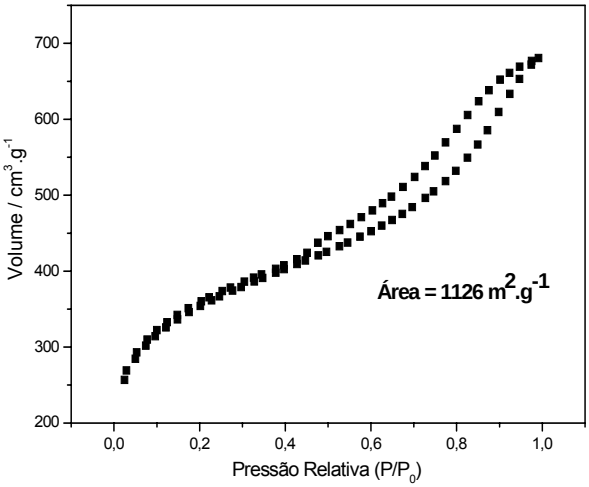
A acidez total encontrada por Clark (2010) é bastante elevada, quando comparada à encontrada nesse trabalho. O ocorrido deve estar relacionado ao fato de o agente ativante utilizado no trabalho citado ser o H_3PO_4, mais ácido que o $ZnCl_2$, utilizado neste trabalho.

4.1.2 Adsorção/dessorção de N_2

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do CAM e do CAC é apresentada no Gráfico 1. A forma da isoterma de adsorção pode fornecer informação qualitativa preliminar do mecanismo de adsorção e da estrutura porosa do carvão. Por meio da classificação de isotermas proposta por BET, observou-se que a isoterma obtida é do tipo I, típica de sólidos microporosos.



(a)



(b)

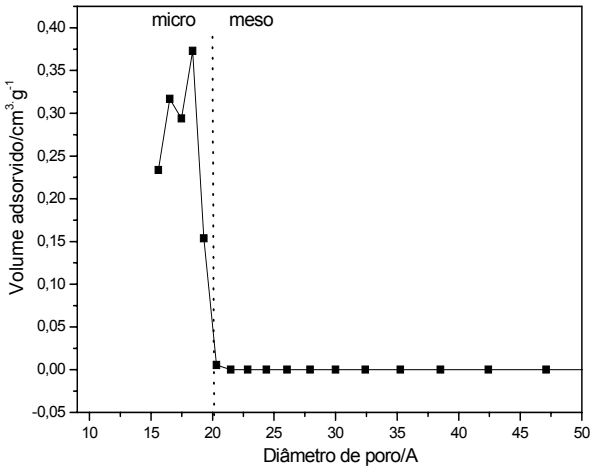
Gráfico 1 Isoterma de adsorção de N_2.para o (a) CAM e (b) CAC

Os parâmetros da caracterização textural dos materiais podem ser vistos na Tabela 4 e comprovam a predominância de microporos no CAM e de microporos e mesoporos no CAC. Essa característica também é evidenciada no Gráfico 2, na qual é apresentada a distribuição de volume de poros do CAM e do CAC. A área total obtida por BET obtida para o CAM foi de 1.410 m^2 g^{-1} e a área BET do CAC foi de 1.126 m^2 g^{-1}.

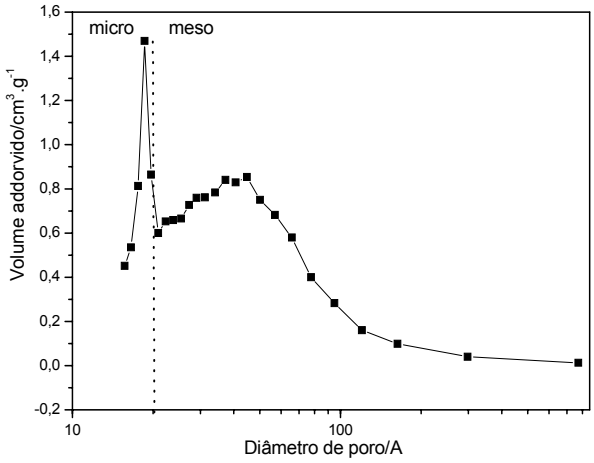
Tabela 4 Parâmetros da caracterização textural do CAC e do CAM

Material	S_{BET} (m^2 g^{-1})	V_{total} (cm^3 g^{-1})	V_{meso} (cm^3 g^{-1})	V_{micro} (cm^3 g^{-1})
CAC	1126	0,8205	0,4771	0,3433
CAM	1410	0,7123	0,0024	0,7099

S_{BET} = área superficial BET; V_{total}= volume total de poros; V_{micro} = volume de microporos; V_{meso}= volume de mesoporos



(a)



(b)

Gráfico 2 Distribuição de volume de poros para (a) CAM e (b) CAC

4.1.3 Análise elementar (CHN)

A composição dos resíduos da mamona e do CAM é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5 Análise elementar dos materiais

Material	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	C/H
Resíduos de mamona	0,72	43,16	6,19	49,64	7,0
CAM	1,51	81,27	2,59	14,45	31,40
CAC	<0,1	62,70	3,10	33,60	20,20

Quando se compara a composição do carvão ativado obtido com a do material precursor, verifica-se que, no carvão, o teor de carbono aumenta e os teores de oxigênio e hidrogênio diminuem. Isto ocorre devido à liberação de compostos voláteis durante o processo de pirólise e ativação.

A relação C/H tem sido aceita como um indício de reações de condensação ou reações de policiclização, comuns no processo de carbonização e ativação (CHATTOPADHYAYA et al., 2006). Observa-se um aumento nos valores da relação C/H de 7,0% (resíduos da mamona) para 31,4% (CAM), o que indica um aumento no grau de aromaticidade do material preparado.

4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG)

O resultado das análises termogravimétricas dos resíduos da mamona e do CAM é apresentada no Gráfico 3.

Na análise dos resíduos da mamona, observa-se uma pequena perda de massa em temperatura abaixo de 100 °C, a qual pode ser atribuída à perda de água. Em atmosfera de N_2, a degradação térmica da fibra se inicia em 233 °C, ocorrendo uma estabilização de massa próxima a 452 °C. O carvão ativado é

mais estável termicamente, uma vez que sua degradação térmica se inicia em 403 °C, estabilizando-se em 591 °C.

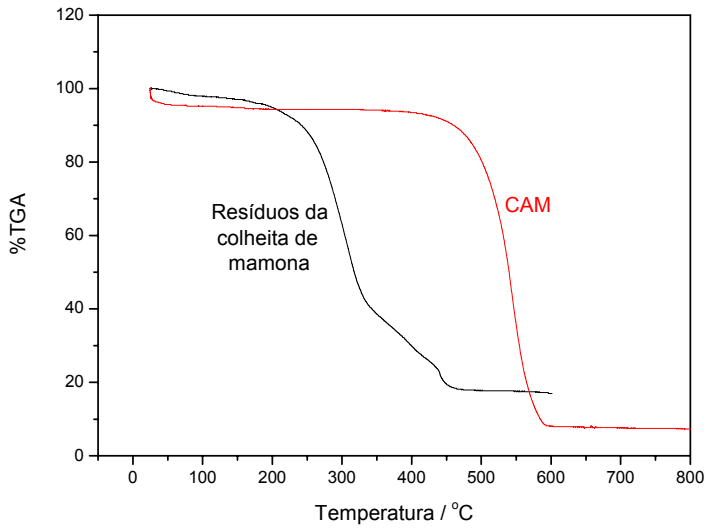
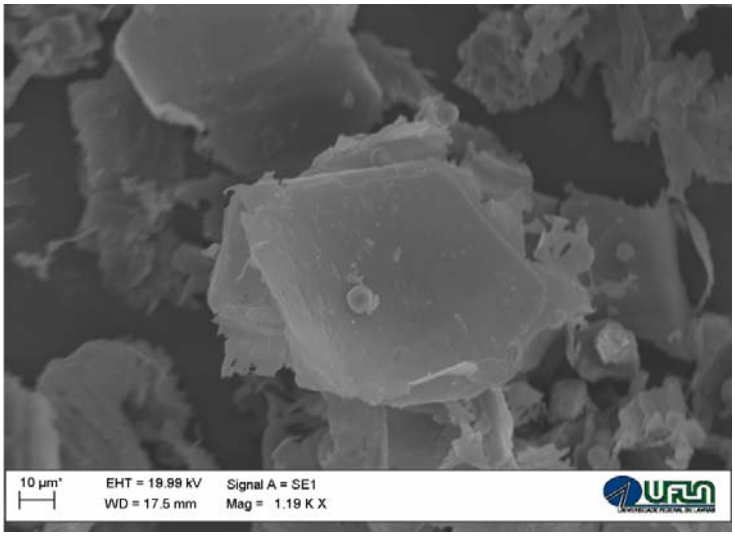


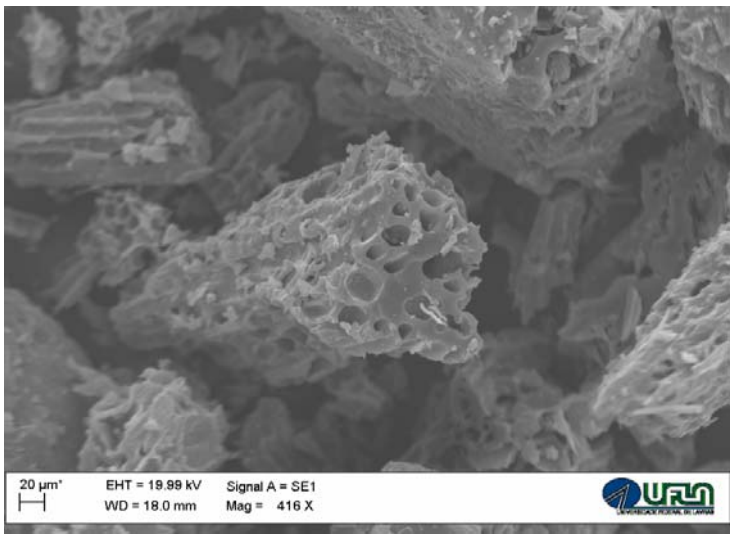
Gráfico 3 Análise térmica dos resíduos dos resíduos da colheita da mamona e do CAM

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A modificação na estrutura dos resíduos da mamona, após a pirólise e produção do CAM, é evidenciada na Figura 8. Com a utilização de MEV, nota-se a formação de um material mais poroso e com consequente maior área superficial.



(a)



(b)

Figura 8 Microscopia eletrônica de varredura dos resíduos da colheita da mamona (a) e do CAM (b)

4.1.6 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos resíduos da colheita de mamona e do carvão ativado obtido são apresentados no Gráfico 4.

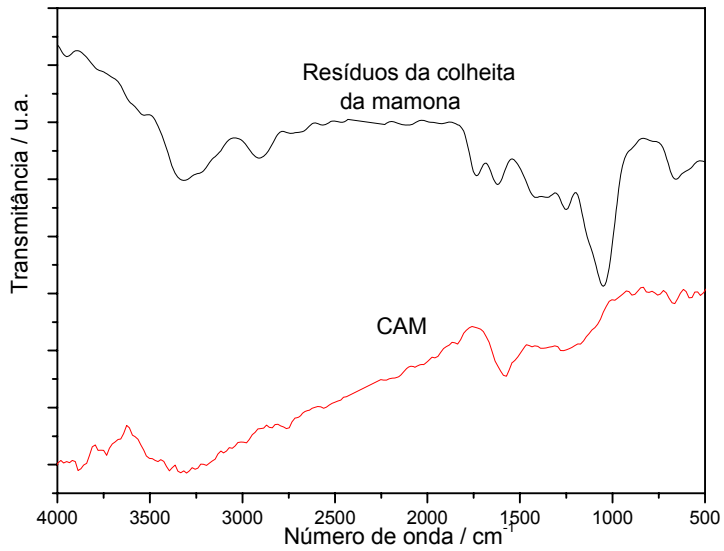


Gráfico 4 Espectro de infravermelho dos resíduos da colheita da mamona e do CAM

No espectro da mamona, observa-se uma banda na região de 2.930 cm^{-1}, que é característica de vibrações simétricas e assimétricas de grupos $-CH_2-$. As bandas que aparecem nas regiões próximas de 3.400 cm^{-1} indicam a presença de grupos OH. A absorção situada em 1.727 cm^{-1} está relacionada ao estiramento de C=O de carbonila que, juntamente com a vibração de deformação axial da ligação C-O, que aparece como um ombro em 1.165 cm^{-1}, podem sugerir a presença tanto de ácidos carboxílicos como de ésteres ou δ-lactonas ligados a grupos aromáticos (GUILARDUCI et al., 2006). Estes grupos são característicos da lignina, como mostrado por Schuchardt et al. (1995). A banda entre 1.000-1.050 cm^{-1} deve-

se ao estiramento do grupo C-O da lignina, celulose ou hemicelulose ou C-O-C de celulose e hemicelulose. A banda em 1.257 cm^{-1} é referente à vibração do anel aromático da lignina (anéis guaiacílicos) (HERGET, 1971).

Verificam-se, no espectro do CAM, diminuição de intensidade e o desaparecimento de diversas bandas referentes a grupos funcionais que estavam presentes no material precursor. Isto comprova que o material foi pirolisado.

4.2 Teste de adsorção

4.2.1 Cinética de adsorção

O estudo da adsorção dos compostos azul de metileno (AM) e fenol, em soluções de concentração 100 mg L^{-1}, pelo CAM, foi realizado em diferentes tempos de contato. Nos Gráficos 5 e 6 observa-se uma rápida remoção inicial dos compostos, ocorrendo o preenchimento dos sítios ativos do adsorvente. A taxa de adsorção torna-se gradativamente menor até que o sistema entre em equilíbrio. Para o AM, a partir de 14 horas, observa-se que esse equilíbrio é alcançado no sistema, pois as concentrações não se alteram de maneira significativa (Gráfico 5). Para o fenol, o equilíbrio é alcançado a partir de 10 horas (Gráfico 6).

Observa-se que o CAM alcança o equilíbrio na adsorção de AM quando a porcentagem de remoção é de aproximadamente 100%. Para o fenol, a taxa de remoção no equilíbrio é menor, aproximando-se de 30%.

A diferença entre as porcentagens de adsorção pode estar associada à química superficial do carvão. O AM é uma molécula catiônica que interage com grupos aniônicos e ligações π. Os estudos da adsorção de fenol em CA indicam que as interações fenol-carvão, via ligação $\pi-\pi$ ou formação de complexos doador-receptor, controlam o mecanismo de adsorção, além da porosidade do carvão e de suas propriedades ácido-base (GUILARDUCI et al., 2006).

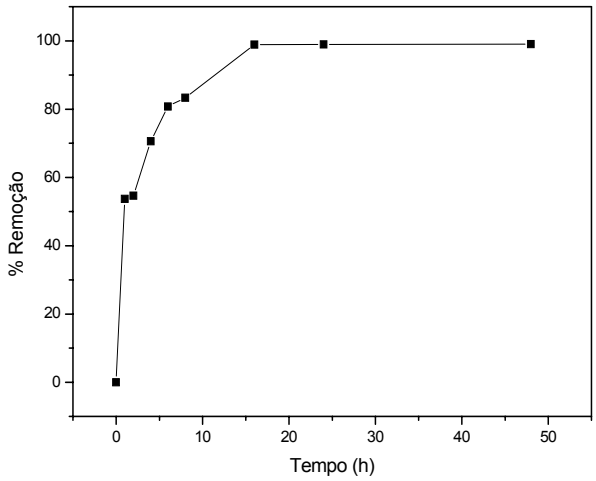


Gráfico 5 Cinética de adsorção para o azul de metileno 100 mg L^{-1}

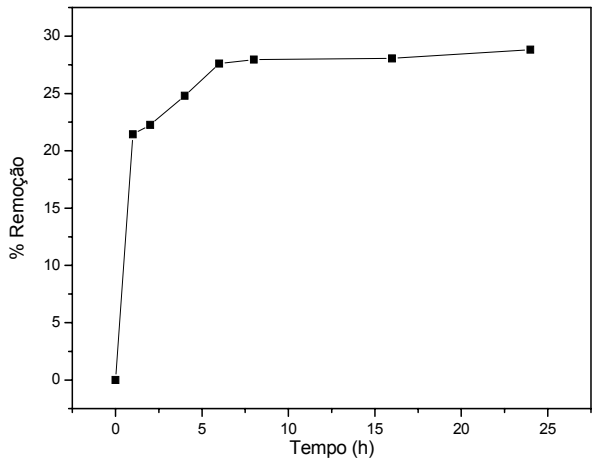


Gráfico 6 Cinética de adsorção para o fenol 100 mg L^{-1}

4.2.2 Isotermas de adsorção

4.2.2.1 Azul de metileno

As isotermas de adsorção do AM, utilizando-se o CAM e o CAC, são mostrados no Gráfico 7 e os parâmetros de Langmuir estão descritos na Tabela 6.

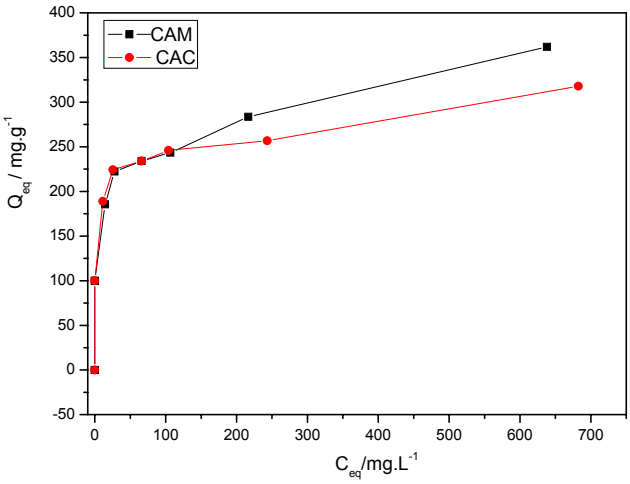


Gráfico 7 Isotermas de adsorção de azul de metileno

Tabela 6 Parâmetros de Langmuir para o azul de metileno

Material	q_m(mg.g^{-1})	K_L	R^2
CAM	370,4	0,042	0,99
CAC	312,5	0,064	0,89

A isoterma de adsorção do AM em CAM obtida pode ser classificada, de acordo com a IUPAC, como do tipo I, frequentemente chamada do tipo Langmuir. Desse modo, o modelo de adsorção de Langmuir foi adotado para calcular a capacidade máxima de adsorção de AM.

Observando-se os dados apresentados, verifica-se que o CAM (1.410 m^2 g^{-1}) tem elevado potencial de adsorção de AM, superando o valor obtido pelo carvão comercial.

Prado (2010) encontrou o valor de 289 mg g^{-1} para adsorção de azul de metileno, utilizando carvão ativado produzido a partir de resíduos da candeia. Este carvão apresentou valor de área superficial de 1.349 m^2 g^{-1}, semelhante ao encontrado para o carvão dos resíduos da mamona. No entanto, o valor de adsorção é menor que os resultados encontrados neste trabalho.

Cascas de abacaxi foram utilizadas, por Foo e Hammed (2012), como precursoras para a produção de carvão ativado. O CA obtido apresentou área superficial de 1.006 m^2 g^{-1} e sua capacidade máxima de adsorção de azul de metileno foi de 462,10 mg g^{-1}. Essa maior adsorção está relacionada com o caráter básico da superfície do CA que foi ativado com KOH.

Auta e Hameed (2011) utilizaram carvão ativado, produzido a partir de resíduos de chá, na adsorção de azul de metileno. Aplicando a temperatura de 50°C, os autores obtiveram capacidade máxima de adsorção de 554,30 mg g^{-1}. A área superficial do carvão ativado preparado foi de 854,30 m^2g^{-1}. Neste caso, o alto nível de adsorção está diretamente relacionado à temperatura a qual se submeteu o sistema.

4.2.2.2 Fenol

As isotermas de adsorção do fenol utilizando-se o CAM e o CAC são mostrados no Gráfico 8 e os parâmetros de Langmuir estão descritos na Tabela 7.

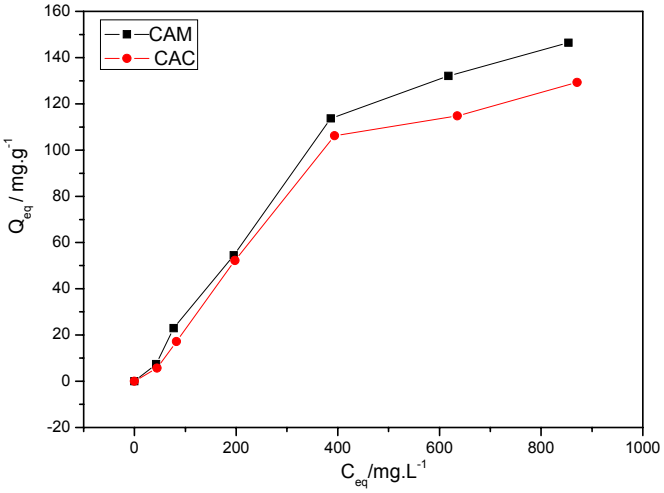


Gráfico 8 Isotermas de adsorção de fenol

Tabela 7 Parâmetros de Langmuir para o fenol

Material	q_m (mg g^{-1})	K_L	R^2
CAM	145	0,024	0,98
CAC	128	0,029	0,98

A partir dos resultados obtidos, observa-se que o CAM apresenta potencial para adsorção de moléculas de fenol, superando, inclusive, o valor obtido para o carvão comercial.

Cascas de amêndoa, noz, avelã e caroço de damasco foram utilizados, por Aygün, Yenisoy-Karakas e Duman (2003), como materiais precursores na preparação de carvões ativados com cloreto de zinco. Estes carvões foram testados na adsorção de fenol e obtiveram capacidade máxima de adsorção de 70,4 mg g^{-1}, 100 mg g^{-1}, 140 mg g^{-1} e 126 mg g^{-1}, para o CA da casca de amêndoa, o CA da casca de noz, o CA da casca de avelã e o CA do caroço de damasco, respectivamente. O carvão ativado obtido neste trabalho foi mais

eficiente na adsorção do fenol do que os materiais obtidos por esses autores, com exceção do CA da casca de avelã, que igualou a capacidade adsortiva do CAM.

Rodrigues, Silva e Mendes (2011) otimizaram as condições de pH e temperatura para adsorção de fenol, conseguindo que um CA com apenas 206 m^2g^{-1} de área superficial adsorvesse 90 mg g^{-1} do poluente. A matéria-prima utilizada pelos autores foi o caroço do abacate.

4.3 Caracterização dos catalisadores

Os carvões ativados preparados foram impregnados com HPW em concentrações de 25% e 50% (m/m). Essas proporções foram empregadas baseando-se em uma revisão de literatura, na qual o HPA foi impregnado em diferentes suportes (OLIVEIRA, 2007; PRADO, 2010; SOCROCCARO, 2009).

A temperatura de 400 °C foi aplicada pelo fato de, a essa temperatura, o HPW ser estável termicamente, conservando sua estrutura de Keggin (KOZHEVNIKOV, 2007).

4.3.1 Análise de acidez

Em catálise heterogênea é fundamental o conhecimento da acidez do material, tendo em vista aplicações em reações de transesterificação e esterificação. Assim, na Tabela 8 apresentam-se os valores de acidez encontrados para os catalisadores preparados e seus respectivos suportes. Pode-se observar que os catalisadores com maior quantidade de HPW impregnado apresentaram maior acidez total em relação à acidez dos respectivos carvões. Esse efeito não foi observado nos materiais com menores quantidades de HPW, cuja acidez apresentou leve diminuição.

Nos casos em que o HPW é adicionado ao suporte em menor proporção (25%), pode estar ocorrendo a reação do composto com os grupos superficiais presentes no suporte. Essa reação faz com que a acidez total do material sofra uma inicial diminuição, uma vez que os grupos ácidos são desativados. No entanto, quando a quantidade de HPW é maior (50%), a acidez deste composto predomina na superfície do suporte, fazendo com que sua acidez sofra um aumento.

Tabela 8 Acidez do HPW, dos suportes e catalisadores produzidos

Materiais	Acidez mmol H^+g^{-1}
HPW	1,00
CAM	$1,14.10^{-3}$
CAM (25%)	$0,81.10^{-3}$
CAM (50%)	$2,68.10^{-3}$
CAC	$1,50.10^{-3}$
CAC (25%)	$1,21.10^{-3}$
CAC (50%)	$2,25.10^{-3}$

4.3.2 Área BET

O conhecimento da área superficial de um catalisador é um fator muito importante, tendo em vista sua aplicação em processos heterogêneos. A quantificação da área BET dos materiais produzidos está apresentada na Tabela 9.

Tabela 9 Área BET dos suportes e dos catalisadores produzidos

Materiais	S_{BET} / m^2 g^{-1}
CAM	1410
CAM (25%)	1024
CAM (50%)	322
CAC	1126
CAC (25%)	831
CAC (50%)	324

*S_{BET} = área superficial BET

Diferenças de área entre o suporte e o catalisador indicam que foi bem sucedida a etapa de impregnação (KIM et al., 2006). Assim, pela observação da diminuição da área superficial dos catalisadores em relação ao suporte, demonstradas neste trabalho, pode-se afirmar a eficácia da impregnação realizada.

4.3.3 Análise termogravimétrica (ATG)

No Gráfico 9 são apresentados os resultados da análise térmica dos materiais preparados. Observa-se que os catalisadores apresentam alta estabilidade térmica, até a temperatura de 450°C.

Nos catalisadores impregnados com 50% de HPW, percebe-se uma perda de massa de 45%, enquanto os catalisadores impregnados com 25% apresentaram perda de massa de 90%. Nos catalisadores impregnados com maiores teores de HPW, a menor perda de massa está associada ao maior teor de tungstênio, cerca de 40%. Assim, o HPW forma uma camada protetora na superfície dos catalisadores, impedindo a degradação dos carvões ativados. Quando o HPW é impregnado a 25%, o teor de tungstênio presente no material é de, aproximadamente, 20%. Seguindo a tendência, esperava-se uma perda de

massa menor, fato que não é observado devido ao teor de HPW impregnado não ser suficientemente elevado para a formação da camada protetora sobre o carvão.

Ambos os catalisadores apresentaram estabilização de perda de massa em, aproximadamente, 600 °C.

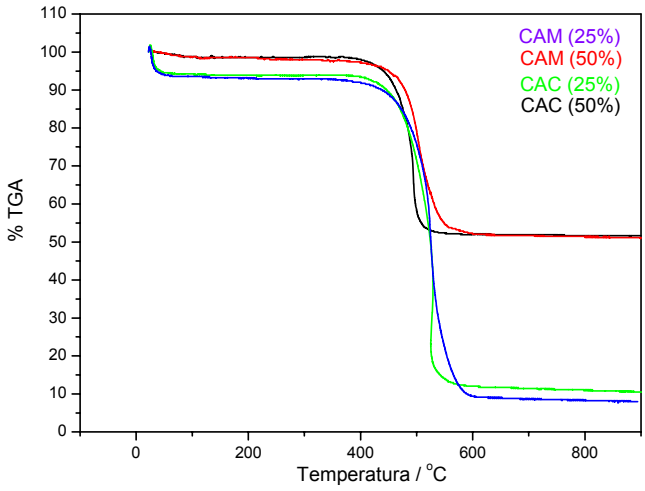
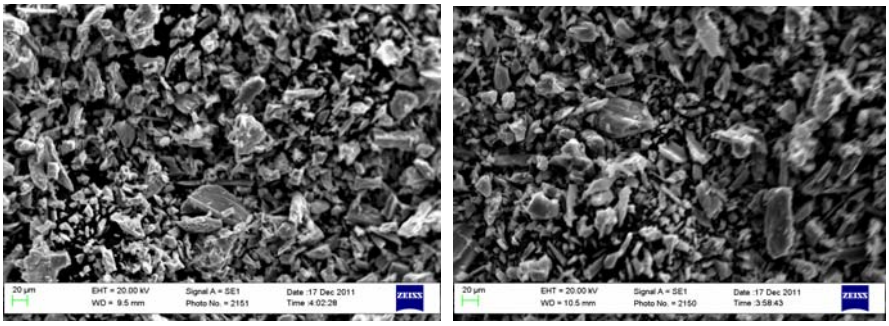


Gráfico 9 Análise termogravimétrica dos catalisadores

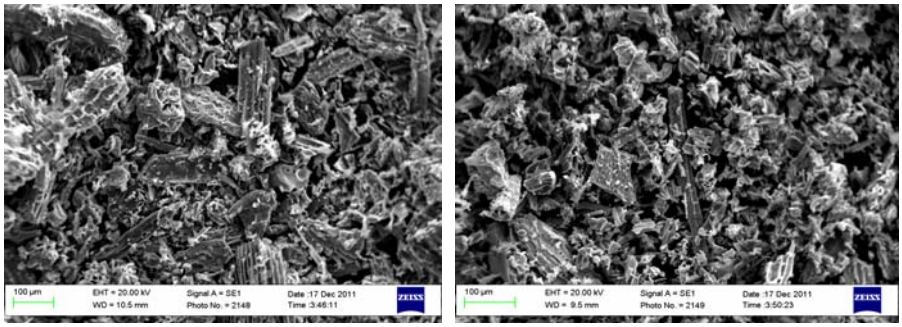
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias dos catalisadores estão apresentadas nas Figuras 9 e 10.



(a) (b)

Figura 9 Micrografias (a) CAC 25% e (b) CAC 50%



(a) (b)

Figura 10 Micrografias (a) CAM 25% e (b) CAM 50%

Observa-se que, nos catalisadores com 25% de HPW impregnado, a morfologia do material é mais porosa, oriunda das características porosas do suporte (CAC e CAM). Nos materiais com maiores quantidades de HPW impregnado, ocorre um recobrimento da superfície, dificultando a visualização dos poros e dando origem a partículas mais definidas. Estes dados corroboram os encontrados para área superficial, que demonstram a diminuição substancial de área e, consequentemente, de porosidade, nos catalisadores impregnados com HPW na proporção de 50%.

4.3.5 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

O ânion de Keggin apresenta bandas características bastante intensas na região entre 600 e 1.200 cm^{-1}, no infravermelho (FTIR). Estas bandas estão associadas à existência de quatro tipos de átomos de oxigênio na estrutura: quatro átomos de oxigênio comuns ao tetraedro central MO_4 (O_A) e aos três octaedros de um mesmo grupo W_3O_{13}; doze átomos de oxigênio (O_D) ligados em pontes M-O-M entre duas unidades W_3O_{13} diferentes; doze átomos de oxigênio (O_C) ligados em pontes M-O-M de um mesmo grupo M_3O_{13} e doze átomos de oxigênio (O_B) com ligações duplas M=O terminais. A posição de cada um destes átomos de oxigênio na estrutura de Keggin está ilustrada na Figura 20 (OLIVEIRA, 2007).

Para o ácido 12-tungstofosfórico, as bandas observadas são: ν_{as}(P-O) em 1.080 cm^{-1}; ν_{as}(W=O_B) em 983cm^{-1}; ν_{as}(W-O_C-W) em 797 cm^{-1} e ν_{as}(W-O_D-W) em 898 cm^{-1} (DIAS et al., 2003).

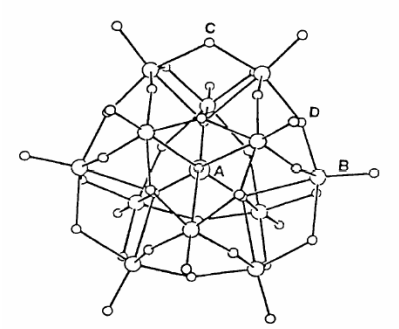


Figura 11 Ânion de Keggin mostrando os quatros tipos de ligações dos oxigênios (KOZHEVNIKOVA; KOZHEVNIKOV, 2004)

Os espectros de FTIR obtidos do HPW e dos catalisadores com diferentes teores (25% e 50%) em massa de HPW suportados estão ilustrados no Gráfico 10. É possível observar nos catalisadores o surgimento das bandas características do íon de Keggin. Estes resultados mostram que o método

empregado para preparar esse tipo de catalisador conserva a estrutura de Keggin na superfície do carvão e, à medida que o teor de HPW aumenta, as bandas características do mesmo ficam mais intensas e mais bem definidas. O aparecimento mais evidente da banda em 802 cm^{-1} é atribuído à completa cobertura da superfície do carvão, formando uma monocamada.

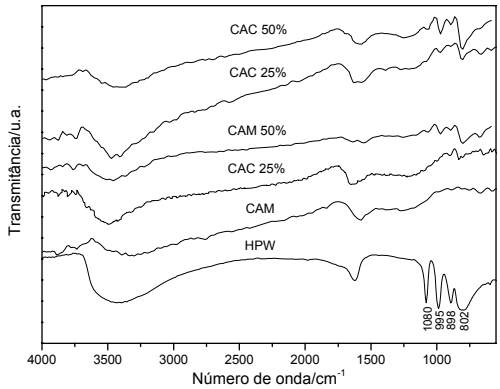


Gráfico 10 Espectros de FTIR do HPW, CAM, CAC 25%, CAC 50%, CAM 25%, CAM 50%

4.3.6 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

Na análise por EDS, energia dispersiva, tem-se uma quantificação elementar pontual média que relata a existência dos elementos presentes numa determinada proporção. A determinação foi realizada em diferentes regiões da

amostra, de forma aleatória. Na Tabela 10 estão relatados os dados mais importantes obtidos.

Tabela 10 Quantificação dos elementos presentes nos materiais em percentagem, utilizando técnica de EDS

Material	%C	%O	%W	%W*	%P
CAC (25%)	71,97	18,38	9,65	20	-
CAC (50%)	50,68	20,27	27,72	40	1,33
CAM (25%)	73,61	14,72	11,67	20	-
CAM (50%)	56,91	16,91	26,18	40	-

* Quantidade de W calculada para as proporções de 25% e 50% de HPW

Os valores apresentados na Tabela 9 confirmam que o HPW utilizado na produção dos catalisadores está presente nos materiais. Cálculos mostram que, para o CAC (50%) e CAM (50%), a porcentagem de W no material deveria ser de, aproximadamente, 40, enquanto para CAC (25%) e CAM (25%) essa porcentagem deveria ser de, aproximadamente, 20. Em todos os casos, observam-se valores menores de percentagem de W que o calculado, pois apenas uma fração deste é incorporada ao material.

4.4 Testes catalíticos

4.4.1 Reação de esterificação

Os catalisadores preparados e caracterizados foram testados em reação de esterificação de ácido oleico a oleato de etila. As reações foram conduzidas em sistema fechado, com pressão autógena. Utilizou-se, em todos os testes, a razão 50:1 etanol/ácido graxo (mol/mol).

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 por meio da área do pico correspondente ao oleato de etila dos cromatogramas obtidos.

Nos testes catalíticos, utilizou-se uma proporção de 10% de catalisador em relação à massa de ácido oleico.

Os resultados da conversão do ácido oleico a oleato de etila estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Teor de conversão de ácido oleico a oleato de etila

Material	CAM	CAM (50%)	CAM (25%)	CAC	CAC (50%)	CAC (25%)	HPW
Conversão (%)	14	76	93	5	60	75	85

Observando-se os resultados nota-se que os catalisadores cujo suporte foi o CAM foram mais eficientes do que aqueles oriundos do CAC. Os catalisadores com menor teor de HPW impregnado (25%) apresentaram-se mais eficientes, quando comparados àqueles impregnados com maiores teores (50%), cujo suporte foi o mesmo carvão. Uma possível explicação para o ocorrido pode estar no fato de os catalisadores com maiores teores de HPW impregnado apresentarem uma área superficial menor, fazendo com que os sítios ácidos do HPW sofram interferência uns dos outros, diminuindo a eficiência do seu poder catalítico.

Na literatura há reportes de que os HPA podem ter a acidez diminuída ao serem suportados, em diversos suportes, devido ao fato de alguns prótons do HPA interagirem com sítios básicos do suporte, levando a uma disponibilidade reduzida dos sítios ácidos (BAMOHARRAM et al., 2007). Essa explicação justifica o fato de o HPW ter apresentado alta eficiência na esterificação do ácido oleico, ficando atrás apenas do CAM 25%.

4.4.1.1 Teste de acidez de Brönsted

Os catalisadores em estudo foram deixados, inicialmente, em contato com o etanol, nas condições especificadas no item 3.8.1.1. Em seguida, o sobrenadante foi acrescido de ácido oleico e exposto à reação de esterificação. Os valores de conversões, de ácido oleico a oleato de etila, obtidos com esses sobrenadantes e os valores de conversão utilizando-se os catalisadores preparados são mostrados no Gráfico 11.

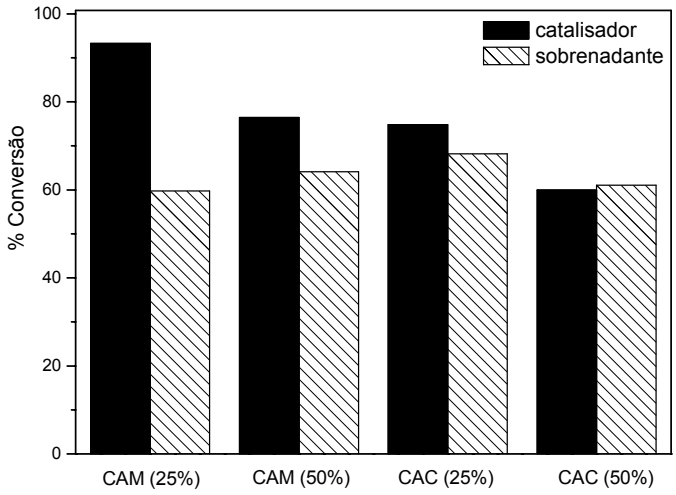


Gráfico 11 Conversões utilizando os catalisadores e seus respectivos sobrenadantes

Os valores de conversão do ácido oleico a oleato de etila, utilizando-se o sobrenadante, estão relacionados à acidez de Brönsted do HPW. Sheldon, Wallau e Arends (1998) afirmam que um catalisador heterogêneo que simplesmente libera as suas espécies ativas em soluções – como guerreiros gregos dos cavalos de Troia – é susceptível de ter utilidade prática limitada e, até

mesmo a convencional reciclagem de catalisadores várias vezes, sem perda significativa de atividade, não é prova suficiente de heterogeneidade. Assim, segundo esses pesquisadores, podem-se considerar três diferentes cenários no contexto de lixiviação: i) a espécie lixivia, mas não é ativa em meio homogêneo; ii) a espécie lixivia para formar uma fase homogênea ativa e iii) a espécie não lixivia e a catálise observada é verdadeiramente de natureza heterogênea.

No caso do HPW ocorre o especificado em (ii), uma vez que se trata de um ácido de Brönsted. Assim, a diferença apresentada entre a conversão do sobrenadante e a conversão dos catalisadores representa a contribuição do suporte para que a conversão a oleato de etila ocorra.

Observando-se o Gráfico 11, percebe-se que, em todos os casos, a acidez de Brönsted é predominante na atividade do catalisador. No entanto, observando-se os suportes, verifica-se que o CAM apresenta maior contribuição quando comparado ao CAC, alcançando, aproximadamente, 30% de conversão no caso do CAM (25%).

4.4.2 Reação de transesterificação

Foi avaliada a atividade catalítica dos catalisadores produzidos frente à transesterificação metílica do óleo de soja. Utilizou-se, em todos os testes, a razão 6:1 metanol/óleo (mol/mol). As conversões apresentadas pelos catalisadores estão presentes na Tabela 12.

Tabela 12 Teor de conversão de óleo de soja a biodiesel

Material	CAM (50%)	CAM (25%)	CAC (50%)	CAC (25%)
Conversão (%)	15	12	37	9

Analisando-se os resultados, observa-se que os catalisadores impregnados com maiores teores de HPW apresentaram maiores conversões, destacando-se o CAC (50%), cuja conversão foi de 37%. O CAM 50% e o CAC 50% apresentaram também os maiores índices de acidez, respectivamente.

Os catalisadores com menores teores de HPW, menos ácidos, apresentaram baixos valores de conversão, evidenciando que a transesterificação do óleo de soja a biodiesel deve estar diretamente ligada à acidez e à quantidade de HPW presente no material.

5 CONCLUSÃO

Os resíduos da colheita da mamona apresentaram-se como bons precursores para a preparação de carvão ativado, resultando em um material estável termicamente e com área superficial elevada (1.410 m^2g^{-1}).

O carvão ativado com $ZnCl_2$, proveniente dos resíduos da mamona (CAM), apresentou-se como um adsorvente em potencial para as moléculas de azul de metileno e fenol, superando a capacidade adsortiva do carvão comercial da Fluka® (CAC), para ambos os compostos.

Os dados experimentais apresentados neste trabalho demonstraram que os catalisadores ácidos heterogêneos testados apresentaram-se eficientes e promissores para a reação de esterificação do ácido oleico com etanol. No entanto, os resultados encontrados para a reação de transesterificação metílica do óleo de soja apontam para a necessidade de estudos mais avançados, a fim de aumentar a atividade catalítica dos catalisadores produzidos, otimizando o processo.

As medidas de área superficial específica dos materiais indicaram que o processo de impregnação levou a uma diminuição da área superficial específica dos catalisadores. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a impregnação do HPW sobre o carvão ativado levou à formação de cristais mais definidos. A análise de FTIR mostrou a presença de bandas características da estrutura de Keggin do HPW na superfície dos catalisadores. A análise de EDS comprovou que a impregnação foi bem sucedida, ao analisar os teores de W presente nos catalisadores.

Os testes catalíticos realizados para reação de esterificação demonstraram que os catalisadores provenientes do CAM apresentaram-se mais ativos, quando comparados aos provenientes do CAC, com destaque para o CAM (25%), que apresentou uma conversão de 93% de ácido oleico a oleato de

etila. Para a reação de transesterificação, os catalisadores mais ácidos, com maiores teores de HPW impregnado, foram mais eficientes. O CAC (50%) apresentou a maior conversão, 37%.

REFERÊNCIAS

ARANDA, D. A. G. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal Physical Organic Chemistry**, London, v. 22, n. 7, p. 709-716, July 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Normalização setorial**. Disponível em: <http://www.abtcp.org.br/Home.aspx>. Acesso em: 20 fev. 2010.

ATKINS, P. W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 159 p.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 175, n. 13, p. 233-243, Sept. 2011.

AVELAR, F. F. et al. The use of piassava fibers (Attalea funifera) in the preparation of activated carbon. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 12, p. 4639-45, June 2010.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 66, n. 2, p. 189-195, Dec. 2003.

AYYAPPAN, R. et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. **Process Biochemistry**, Amsterdam, v. 40, n. 6, p. 1293-1299, Mar. 2005.

AZEVEDO, D. M. P.; LIMA, E. F. O. **Agronegócio da mamona no Brasil**. Campina Grande: EMBRAPA Algodão, 2001. 350 p.

BAMOHARRAM, F. F. et al. Effective direct esterification of butanol by eco-friendly Preyssler catalyst, $[NaP_5W_30O_{110}]^{4-}$. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 271, n. 1, p. 126-130, Jan. 2007.

BÉGIN, D. et al. Pore structure and reactivity of chars obtained by pyrolysis of coking coals. **Fuel**, London, v. 78, n. 4, p. 1195-1999, Aug. 1990.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, Oxford, v. 32, n. 5, p. 759-769, Jan. 1994.

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, 2008.

CHATTOPADHYAYA, G. et al. Preparation and characterization of chars and activated carbons from Saskatchewan lignite. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 87, n. 11, p. 997-1006, Nov. 2006.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. 2010. 102 p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. 2003. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Mamona:** conjuntura mensal. Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/11_03_15_17_15_17_mamonamarco2011..pdf>. Acesso em: 16 jun. 2011.

DIAS, J. A. et al. Preparation and characterization of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 85, n. 1, p. 39-40, Sept. 2003.

_____. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 85, n. 4, p. 833-846, Dec. 2007.

EL-HENDAWY, A. A. et al. Effects of activation schemes on porous, surface and thermal properties of activated carbons prepared from cotton stalks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 82, n. 2, p. 272-278, July 2008.

FOO, K. Y.; HAMMED, B. H. Porous structure and adsorptive properties of pineapple peel based activated carbons prepared via microwave assisted KOH and K_2CO_3 activation. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 148, n. 1, p. 191-195, Jan. 2012.

GAMELAS, J. A. et al. Investigation of the thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates. **Thermochimica Acta**, New York, v. 326, n. 2, p. 165-173, Nov. 1999.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. 2006. 120 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GUILARDUCI, V. V. S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, nov./dez. 2006.

HERGERT, H. L. **Infrared spectra in lignins:** occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley, 1971. 297 p.

JIMENEZ-MORALES, J. et al. Zirconium doped MCM-41 supported WO3 solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 379, n. 5, p. 61-68, May 2010.

KHEZAMI, L. et al. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan. **Powder Technology**, Lausanne, v. 157, n. 3, p. 48-56, Sept. 2005.

KIM, H. et al. Preparation and characterization of heteropolyacid/mesoporous carbon catalyst for vapor-phase 2-propanol conversion reaction. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 111, n. 3, p. 361-365, Feb. 2006.

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

KOZHEVNIKOV, I. V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions. **Chemistry Review**, New York, v. 98, n. 1, p. 171-198, Dec. 1998.

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

KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. A calorimetric study of the acidity of bulk and silica-supported heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$. **Journal of Catalysis**, New York, v. 224, n. 1, p. 164-169, May 2004.

KRUPA, N. E.; CANNON, F. S. GAC: pore structure versus dye adsorption. **Journal American Water Works Association**, Denver, v. 88, n. 6, p. 94-108, Jan. 1996.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: an optimization study. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 93, n. 10, p. 134-139, Nov. 2009.

LEÃO, A. L. **Estudo da produção de carvão ativado a partir de três espécies de Pinus de origem tropical**. 1986. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Paulista, Botucatu, 1986.

NOWICKI, P.; PIETRZAK, R.; WACHOWSKA, H. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. **Fuel**, London, v. 87, n. 11, p. 2037-2040, Aug. 2008.

NUNES, R. R. et al. Resíduos da colheita de mamona: produção de novos materiais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 5., 2008, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA, 2008. 1 CD-ROM.

OICLE, A. M. ET al. Standardization of the Boehm titration: part II, method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. **Carbon**, Oxford, v. 48, n. 12, p. 3313-3322, 2010.

OLIVEIRA, C. F. **Preparação, caracterização e aplicação de H3PW12O40 suportado em zircônia**. 2007. 64 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

POPE, M. T. **Heteropoly and isopoly oxometalates**. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 180 p.

PRADO, R. G. **Produção de carvão ativado a partir do resíduo da candeia *Eremanthus Erythropappus*:** uso como suporte do catalisador H3PMo12O40 em reações de esterificação. 2010. 113 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P.; MENDES, M. O. A. Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds. **Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 174, n. 1, p. 49-57, Jan. 2011.

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

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, Oxford, v. 30, n. 7, p. 1111-1118, July 1992.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Manhattan: J. Wiley, 1984. 223 p.

SAVY FILHO, A. **Mamona tecnologia agrícola**. Campinas: EMOPI, 2005. 105 p.

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, 2008.

SCHUCHARDT, U. et al. Piassava fibers (Attalea Funifera): I., chemical analysis, extraction and reactivity of its lignin. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucharest, v. 29, n. 6, p. 705-712, June 1995.

SENTORUN-SHALABY, C. et al. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 88, n. 3, p. 126-134, Jan. 2006.

SHELDON, R. A.; WALLAU, M; ARENDS, L. W. C. E. Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: philosophers' stones or trojan horses? **Accounts of Chemical Research**, Washington, v. 31, n. 8, p. 485-493, Aug. 1998.

SILVA, M. et al. **Aproveitamento de co-produtos da cadeia produtiva do biodiesel de mamona**. Disponível em: <http://www4.uninove.br/ojs/index.php/exacta/article/view/2260/1848>. Acesso em: 2 mar. 2012.

SILVA, S. D. A. et al. Avaliação de cultivares de mamona em Pelotas-RS, safra 2003/04. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 1., 2004, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: EMBRAPA Algodão, 2004. 1 CD-ROM.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry:** fundamentals and applications. New York: Academic, 1981. 51 p.

SMITH, G. V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous catalysis in organic chemistry**. New York: Academic, 1999. 346 p.

SOCROCCARO, K. I. **Impregnação de heteropoliácidos em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol**. 2009. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processo) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SUN, G.; XU, X. Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Austin, v. 36, n. 11, p. 808-812, Dec. 1997.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. 2004. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2004.

URIOSTE, D. et al. 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./abr. 2008.

VARGAS, A. M. M. et al. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: flamboyant (Delonix regia) pods. **Journal of Environmental Management**, New York, v. 92, n. 1, p. 178-184, Jan. 2011.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizandocatalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. 116 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

YAKOUT, S. M.; SHARAF EL-DEEN, G. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. **Arabian Journal of Chemistry**, Cairo, 2012. In press.

YANG, Y.; CHIANG, K.; BURKE, N. Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: a short review. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 178, n. 1, p. 197-205, Jan. 2011.