



**VALÉRIA CAMPOS DOS SANTOS**

**PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE  
CATALISADORES À BASE DE MATERIAIS  
FOSFATADOS EM REAÇÕES DE  
ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO**

**LAVRAS - MG**

**2012**

**VALÉRIA CAMPOS DOS SANTOS**

**PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES À BASE DE  
MATERIAIS FOSFATADOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO  
ÁCIDO OLEICO**

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.

Orientador

Dr. Mário César Guerreiro

**LAVRAS - MG**

**2012**

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

Santos, Valéria Campos dos.

Produção e aplicação de catalisadores a base de materiais fosfatados em reações de esterificação do ácido oleico / Valéria Campos dos Santos. – Lavras: UFLA, 2012.

124 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

Orientador: Mario Cesar Guerreiro.

Bibliografia.

1. Catalisadores heterogêneos ácidos. 2. Zircônia fosfatada. 3. Carvão ativado. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 660.2995

**VALÉRIA CAMPOS DOS SANTOS**

**PRODUÇÃO E APLICAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE  
MATERIAIS FOSFATADOS EM REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO DO  
ÁCIDO OLEICO**

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 9 de fevereiro de 2012.

Dra. Maria Lúcia Bianchi UFLA

Dr. Cleiton Antônio Nunes UFLA

Dr. Mário César Guerreiro  
Orientador

**LAVRAS - MG**  
**2012**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ser meu companheiro constante, por ter guiado o meu caminho e me proporcionado sabedoria e força para cumprir mais esta etapa da minha vida.

A minha família, por sempre ter me apoiado. Principalmente, aos meus pais, Diva e Sávio, pelo exemplo de vida, pela compreensão e força nos momentos difíceis e por sempre terem feito mais do que o possível para que pudesse chegar até aqui. Amo vocês!

A minha irmã, Jéssica e à minha Vó Belinha, pelo amor, amizade, pela confiança e torcida. Amo vocês!

Ao amor da minha vida, meu marido Hebert, por ser meu maior incentivador, pelo apoio, confiança e amor incondicional, por ter suportado a distância para que eu pudesse realizar mais esta etapa tão importante da minha vida. Obrigada por tudo que você fez por mim. Obrigada por ser esta pessoa maravilhosa. TE AMO!

Ao meu orientador, Mário César Guerreiro, pela confiança e ensinamentos tão fundamentais para que eu pudesse concluir este trabalho.

À professora Malu e ao Cleiton, por terem aceitado o convite para participar da banca examinadora e pelas contribuições tão preciosas.

Aos amigos do laboratório que, de forma especial, marcaram a minha vida: Priscila, Estella, Adriana, Aline (todas elas), Eliane, Ana Carolina, Iara, Sara, André, Anelise, Kassiana, Deise, Tati, Júlio, Nayara, Anna Cláudia, Saulo, Carlos, Cris e também a todos os outros colegas de trabalho. Aos colegas que, nestes dois anos, seguiram caminhos diferentes e agora estão em outros lugares, mas que, de alguma forma, deixaram sua colaboração: Sarah, Paulize, André, Guilherme, Cleiton, Isabela e Amanda. Obrigada, pela alegre convivência, pela amizade e cooperação.

Agradeço, em especial, a Priscila, pela amizade, companheirismo e por ter cedido tão gentilmente sua zircônia para que eu pudesse usar no meu trabalho; a Estellinha, pela amizade e companheirismo durante todo este trabalho; a Sara, pelas dicas e ajuda nas reações de esterificação e a Cris, por sempre estar disposta a me ajudar quando parecia que tudo iria dar errado.

Aos funcionários do DQI, em especial ao Joalis e a Shirley, por não medirem esforços para me ajudar.

Aos professores do Departamento de Química, pelos conselhos e ensinamentos tão preciosos.

Ao professor João José e ao Ênio, pelas análises de difratometria de raios X.

Ao Douglas, pelas análises de MEV-EDS.

Ao professor Paulo Trugilho e ao Allan, pelas análises de CHN.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Agroquímica e a Capes, pela bolsa de estudos.

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

Muito Obrigada!

*Sonhe com aquilo que você quer ser,  
porque você possui apenas uma vida  
e nela só se tem uma chance  
de fazer aquilo que quer.*

*Tenha felicidade bastante para fazê-la doce.  
Dificuldades para fazê-la forte.  
Tristeza para fazê-la humana.  
E esperança suficiente para fazê-la feliz.*

*As pessoas mais felizes não têm as melhores coisas.  
Elas sabem fazer o melhor das oportunidades  
que aparecem em seus caminhos.*

*A felicidade aparece para aqueles que choram.  
Para aqueles que se machucam  
Para aqueles que buscam e tentam sempre.  
E para aqueles que reconhecem  
a importância das pessoas que passaram por suas vidas.*

(Clarice Lispector)

## RESUMO

A utilização de catalisadores sólidos ácidos na produção de biodiesel vem ganhando destaque, pois, além de possibilitar a utilização de óleos mais baratos ou óleos residuais, tais catalisadores apresentam vantagens como a não corrosão dos equipamentos e a possibilidade de reutilização. Neste trabalho estudou-se a produção de catalisadores fosfatados produzidos a partir de carvões ativados modificados com fosfatos e zircônia fosfatada, bem como a produção de zircônias fosfatadas a partir dos carvões ativados tratados com fosfatos. Os carvões ativados foram produzidos a partir da fração de defeitos PVA (preto, verde, ardido) do café, utilizando-se ativações químicas com carbonato de potássio e ácido fosfórico. Os carvões produzidos foram caracterizados e testados na adsorção da molécula de azul de metileno, em que o carvão ativado com  $K_2CO_3$  apresentou maior capacidade de adsorção ( $312,5 \text{ mg g}^{-1}$ ). O carvão ativado com  $K_2CO_3$  foi tratado com tribrometo de fósforo para a produção de um material ácido. Os catalisadores produzidos foram caracterizados por MEV-EDS, ATG, FTIR, difratometria de raios X e acidez. As caracterizações evidenciaram a formação de materiais ácidos, apresentando estrutura cristalina tetragonal e estabilidade térmica. Foram realizados testes catalíticos dos materiais em reações de esterificação do ácido oleico com metanol a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizando razão molar óleo/metanol de 1:50. Nos testes catalíticos observou-se que a temperatura influencia o rendimento das reações, tendo as reações a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentado melhores resultados. Dentre os catalisadores produzidos, o carvão ativado tratado com  $PBr_3$  se destacou por apresentar alta atividade, mesmo nas reações a  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os testes de reuso dos materiais mostraram que todos os materiais testados apresentam perda de atividade após a primeira utilização, porém, se mantêm ativos por mais de 3 ciclos.

Palavras-chave: Carvão ativado. Catalisadores heterogêneos ácidos. Zircônia fosfatada. Esterificação.

## ABSTRACT

The use of solid acid catalysts on the production of biodiesel has been highlighted since it was allowed the use of cheap oils or waste cooking oil. It also presents advantages such as no corrosion and reusability. In this work the production of phosphated materials from modified activated carbons and phosphated zirconia was studied, as well as, the production of phosphated zirconia from activated carbons modified with phosphate. The activated carbons were produced from PVA coffee defects, using chemical activation with  $K_2CO_3$  and  $H_3PO_4$ . The carbons were characterized and tested in the adsorption of methylene blue, wherein the carbon activated with  $K_2CO_3$  have revealed to be more efficient in the adsorption process ( $312.5 \text{ mg g}^{-1}$ ). The carbon activated with  $K_2CO_3$  was treated with phosphorus tribromide to produce an acid material. The catalysts were characterized by scanning electron microscopy - energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), thermogravimetric analysis (ATG), infrared spectroscopy (FTIR), X-rays diffractometry (XRD) and acidity tests. It was shown that the materials produced have acid properties, with tetragonal structure and thermal stability. Catalytic activity of the materials was tested in the esterification of oleic acid with methanol at 70 and 100°C, using 1:50 molar ratio. At these tests was observed that the influence of the temperature at the efficiency of the reaction, the reactions at 100°C showed the best results. Among the catalysts, the activated carbon treated with  $PBr_3$  has showed the best activity, even in reactions at 70°C. The reuse tests showed that most of the catalysts produced in this work have lost activity after the first utilization, but they are active for 3 cycles.

Keywords: Activated carbons. Heterogeneous acid catalysts. Phosphated zirconia. Esterification.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

Figura 1	Equações representativas da reação entre $\text{CO}_2$ , vapor d'água e $\text{O}_2$ com o carbono presente na estrutura do carvão ativado.....	24
Figura 2	Grupos funcionais comumente encontrados na estrutura do carvão ativado. Adaptado de Bandosz (2006) .....	26
Figura 3	Formas de poros desenvolvidos durante o processo de ativação: A - poro aberto, F - poro fechado, T - poro de transporte, G - poro tipo gaiola (GONÇALVES, 2008) .....	27
Figura 4	Energia produzida mundialmente por ano. Adaptado de International Energy Agency (2011).....	30
Figura 5	Obtenção de combustíveis a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento de óleos e gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de triglicerídeos e (iv) esterificação de ácidos graxos. Fonte: Suarez e Meneghetti (2007).....	33
Figura 6	Esquema representativo da reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol formando ésteres monoalquílicos.....	35
Figura 7	Esquema geral das etapas de transesterificação de um triglicerídeo .....	36
Figura 8	Exemplo de uma reação de transesterificação de triglicerídeo catalisada por base.....	37
Figura 9	Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação utilizando catalisador básico: (1) saponificação, (2) neutralização dos ácidos graxos.....	38
Figura 10	Etapas de transesterificação de triglicerídeo catalisada por ácido...	39
Figura 11	Esquema representativo de uma reação de esterificação.....	41
Figura 12	Mecanismo de uma reação de esterificação envolvendo catálise ácida .....	42
Figura 13	Esquema representativo do ciclo catalítico. Adaptado de Chorkendorff e Niemantsverdriet (2007) .....	43
Figura 14	Esquema representativo da reação de formação da zircônia fosfatada .....	48

### CAPÍTULO 2

Figura 1	Micrografias dos carvões ativados CA $\text{K}_2\text{CO}_3$ e CA $\text{H}_3\text{PO}_4$ .....	71
Figura 2	Representação estrutural da molécula de azul de metileno .....	77

### CAPÍTULO 3

Figura 1	Representação estrutural da molécula de oleato de metila.....	94
Figura 2	Micrografias do elétron secundário dos materiais: CAP (a), CA/PBr <sub>3</sub> (b), CAP-Zr10 (c), CAP-Zr100 (d), CA/PBr <sub>3</sub> -Zr10 (e), CA/PBr <sub>3</sub> -Zr100 (f).....	99

## LISTA DE GRÁFICOS

### CAPÍTULO 2

Gráfico 1	Análise termogravimétrica dos carvões ativados CA H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e do defeito PVA do café .....	69
Gráfico 2	Espectro FTIR do defeito PVA (a) e dos carvões CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> de CA H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (b) .....	72
Gráfico 3	Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o carvão CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	75
Gráfico 4	Distribuição do volume de poros para o CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	76
Gráfico 5	Isotermas de adsorção de azul de metileno .....	78
Gráfico 6	Cinética de adsorção do corante azul de metileno (nas concentrações de 10, 50 e 100 mg L <sup>-1</sup> ) pelos carvões ativados CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (a) e CA H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (b) .....	81

### CAPÍTULO 3

Gráfico 1	Análise termogravimétrica dos materiais: PZr, PZr(PBr <sub>3</sub> ) e ZrO <sub>2</sub> (a); CA/PBr <sub>3</sub> , CA/PBr <sub>3</sub> -Zr10 e CA/PBr <sub>3</sub> -Zr100 (b); CAP, CAP-Zr10 e CAP-Zr100 .....	101
Gráfico 2	Espectro FTIR do óxido de zircônio (ZrO <sub>2</sub> ) e das zircônias fosfatadas PZr e PZr(PBr <sub>3</sub> ) .....	102
Gráfico 3	Difratogramas de raios X das zircônias fosfatadas: PZr e PZr(PBr <sub>3</sub> ) e do óxido de zircônio (ZrO <sub>2</sub> ) .....	104
Gráfico 4	Difratogramas de raios X do CA/PBr <sub>3</sub> , CA/PBr <sub>3</sub> -Zr10 e CA/PBr <sub>3</sub> -Zr100 .....	105
Gráfico 5	Difratogramas de raios X do CAP, CAP-Zr10 e CAP-Zr100 .....	106
Gráfico 6	Conversão do ácido oleico, reação a 70 °C, com agitação .....	110
Gráfico 7	Conversão do ácido oleico utilizando os catalisadores ZrO <sub>2</sub> , PZr, PZr(PBr <sub>3</sub> ), H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e sem catalisador. Reação a 100 °C .....	112
Gráfico 8	Conversão do ácido oleico utilizando os catalisadores CA/PBr <sub>3</sub> , CA-HNO <sub>3</sub> /PBr <sub>3</sub> , CA/PBr <sub>3</sub> calc., CA/PBr <sub>3</sub> -Zr10, CA/PBr <sub>3</sub> -Zr100 e sem catalisador. Reação a 100 °C .....	114
Gráfico 9	Conversão do ácido oleico utilizando os catalisadores CAP, CAP-Zr10, CAP-Zr100 e sem catalisador. Reação a 100 °C .....	115
Gráfico 10	Teste de reuso dos catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico, a 100 °C, por 10 horas .....	117

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 2

Tabela 1	Composição dos materiais .....	67
Tabela 2	Concentração dos grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> E CA H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	73
Tabela 3	Parâmetros de langmuir para a adsorção de azul de metileno.....	79

### CAPÍTULO 3

Tabela 1	Teor (%) dos elementos O, P E ZR presentes nos materiais.....	97
Tabela 2	Valores de acidez dos catalisadores .....	107
Tabela 3	Quantificação do teor de fósforo dos catalisadores após sua utilização em reações de esterificação .....	119

## SUMÁRIO

	<b>CAPÍTULO 1</b> .....	16
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	19
<b>2.1</b>	<b>O café</b> .....	19
<b>2.2</b>	<b>Carvão ativado</b> .....	21
<b>2.2.1</b>	<b>Produção de carvão ativado</b> .....	22
<b>2.2.1.1</b>	<b>Matéria-prima</b> .....	22
<b>2.2.1.2</b>	<b>Ativação</b> .....	23
<b>2.2.1.2.1</b>	<b>Ativação física</b> .....	23
<b>2.2.1.2.2</b>	<b>Ativação química</b> .....	24
<b>2.2.2</b>	<b>Características físico-químicas do carvão ativado</b> .....	25
<b>2.2.3</b>	<b>Adsorção</b> .....	28
<b>2.2.4</b>	<b>Utilização de carvão ativado na catálise</b> .....	29
<b>2.3</b>	<b>Biodiesel</b> .....	30
<b>2.3.1</b>	<b>Produção de biodiesel</b> .....	32
<b>2.3.1.1</b>	<b>Matéria-prima para a produção de biodiesel</b> .....	34
<b>2.3.1.2</b>	<b>Reação de transesterificação</b> .....	35
<b>2.3.1.3</b>	<b>Esterificação</b> .....	40
<b>2.4</b>	<b>Catálise</b> .....	43
<b>2.4.1</b>	<b>Catálise heterogênea</b> .....	44
<b>2.4.1.1</b>	<b>Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel</b> .....	45
<b>2.4.2</b>	<b>Zircônia fosfatada</b> .....	46
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	49
	<b>CAPÍTULO 2 Produção de carvão ativado a partir do defeito pva (preto, verde e ardido) do café</b> .....	57
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	59
<b>2</b>	<b>MATERIAL E METODOS</b> .....	61
<b>2.1</b>	<b>AMOSTRAGEM</b> .....	61
<b>2.2</b>	<b>Processo de ativação e preparação do carvão ativado</b> .....	61
<b>2.2.1</b>	<b>Carvão ativado com <math>K_2CO_3</math></b> .....	61
<b>2.2.2</b>	<b>Carvão ativado com <math>H_3PO_4</math></b> .....	62
<b>2.3</b>	<b>Caracterização dos carvões ativados</b> .....	62
<b>2.3.1</b>	<b>Análise elementar (CHNSO)</b> .....	62
<b>2.3.2</b>	<b>Análise termogravimétrica (ATG)</b> .....	63
<b>2.3.3</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	63
<b>2.3.4</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	63
<b>2.3.5</b>	<b>Determinação dos grupos ácidos por titulação de Boehm</b> .....	64
<b>2.3.6</b>	<b>Área superficial BET</b> .....	65
<b>2.4</b>	<b>Teste de adsorção de azul de metileno</b> .....	65

2.4.1	Estudo da cinética de adsorção de AM .....	66
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	67
3.1	<b>Caracterização dos carvões ativados produzidos a partir dos defeitos pva do café</b> .....	67
3.1.1	Análise elementar (CHNSO) .....	67
3.1.2	Análise termogravimétrica (ATG) .....	68
3.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	70
3.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	71
3.1.5	Determinação dos grupos ácidos por titulação de Boehm .....	73
3.1.6	Área superficial BET .....	74
3.2	Teste de adsorção .....	77
3.2.1	Estudo da cinética de adsorção de azul de metileno .....	80
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	82
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	83
	<b>CAPÍTULO 3 Produção de catalisadores à base de carvão ativado fosfatado e zircônia fosfatada e utilização em reações de esterificação do ácido oleico</b> .....	85
1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	87
2	<b>MATERIAL E METODOS</b> .....	88
2.1	<b>Produção dos catalisadores</b> .....	88
2.1.1	<b>Produção da zircônia fosfatada</b> .....	88
2.1.1.1	<b>Produção da zircônia fosfatada utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> .....	88
2.1.1.2	<b>Produção da zircônia fosfatada utilizando PBR<sub>3</sub></b> .....	89
2.1.2	<b>Produção de zircônia fosfatada suportada em carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> .....	89
2.1.3	<b>Modificação do carvão ativado com PBR<sub>3</sub></b> .....	89
2.1.4	<b>Produção de zircônia fosfatada suportada no carvão ativado modificado com PBR<sub>3</sub></b> .....	90
2.2	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	91
2.2.1	<b>Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)</b> .....	91
2.2.2	<b>Análise termogravimétrica (ATG)</b> .....	91
2.2.3	<b>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	91
2.2.4	<b>Difratometria de raios X (XRD)</b> .....	92
2.2.5	<b>Avaliação da acidez</b> .....	92
2.3	<b>Testes catalíticos</b> .....	92
2.3.1	<b>Reuso dos catalisadores</b> .....	93
2.3.2	<b>Síntese do padrão oleato de metila</b> .....	94
2.3.3	<b>Análises cromatográficas</b> .....	95
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	96
3.1	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	96
3.1.1	<b>Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)</b> .....	96
3.1.2	<b>Análise termogravimétrica (ATG)</b> .....	99

<b>3.1.3</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>102</b>
<b>3.1.4</b>	<b>Difratometria de raios X (XRD) .....</b>	<b>103</b>
<b>3.1.5</b>	<b>Avaliação da acidez.....</b>	<b>107</b>
<b>3.2</b>	<b>Testes catalíticos.....</b>	<b>109</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Reuso dos catalisadores .....</b>	<b>116</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Análise do teor de fósforo após a utilização dos catalisadores..</b>	<b>119</b>
	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>121</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>123</b>

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado em proporção muito maior que o ritmo de produção. Este fato, aliado às preocupações com o aumento da temperatura global, tem levado à busca por fontes alternativas de energia, bem como a investimentos em pesquisas orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição gradual dos combustíveis fósseis.

O biodiesel tem atraído grande interesse do mercado energético mundial, pois sua produção e uso propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. Dentre as principais vantagens no uso do biodiesel pode-se citar a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo, o que resulta em uma diminuição na geração de gases causadores do aquecimento global.

A capacidade agrícola do Brasil é conhecida mundialmente. O chamado “celeiro do mundo” recebeu esta denominação devido às grandes vantagens agronômicas que o país apresenta. Situado em região tropical, com altas taxas de luminosidade e temperaturas médias anuais, associada à disponibilidade hídrica, o Brasil é considerado o país com maior potencial para a produção de energia renovável.

Dentre as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel, a soja tem recebido atenção especial, pois seu óleo apresenta características de viscosidade, acidez e outros aspectos favoráveis à produção de biodiesel. No entanto, muito tem se discutido quanto à produção de biodiesel utilizando óleos refinados, que tornam o processo mais oneroso. Neste contexto, seria apropriada

a produção de biodiesel utilizando óleos não refinados e óleos residuais. Para isso, torna-se necessária a realização de novas pesquisas em torno da produção do biodiesel, visando à utilização de matéria-prima mais barata e catalisadores mais eficientes.

Entre os catalisadores usados na produção de biodiesel, os catalisadores ácidos têm ganhado destaque por apresentarem a capacidade de produzir biodiesel a partir de óleos não refinados (com alto teor de ácidos graxos livres e impurezas) sem a produção de sabão. No entanto, o grande desafio tecnológico ainda existente no processo consiste na produção de catalisadores sólidos ácidos, que apresentem resistência térmica e mecânica, alta área superficial, elevada atividade e seletividade, além da capacidade de ser reutilizado em novos processos reacionais.

Uma alternativa viável à produção de um catalisador que apresente características desejáveis é a utilização de um suporte capaz de proporcionar aumento da área superficial, maior estabilidade e atividade, devido à dispersão da fase ativa. O carvão ativado é um candidato atrativo como suporte para catalisadores, devido à sua tolerância à água, grande área superficial, capacidade de adsorção e, principalmente, estabilidade química e térmica elevada.

Desse modo, este trabalho foi realizado com os seguintes objetivos: (i) produzir carvão ativado a partir da fração de defeitos PVA do café; (ii) preparar catalisadores ácidos a partir da modificação química destes carvões com grupos fosfatos e utilizá-los como suporte para a produção de zircônia fosfatada; (iii) produzir zircônia fosfatada utilizando diferentes fontes de fosfato; (iv) caracterizar os materiais produzidos e testar os catalisadores na esterificação do ácido oleico com metanol, como reação modelo para a produção de biodiesel.

Este trabalho foi dividido em capítulos, sendo o primeiro dedicado ao referencial teórico, abordando aspectos relativos à produção e ao uso de carvões ativados, biocombustíveis e catalisadores sólidos ácidos. No segundo capítulo

são mostrados os resultados da produção e caracterização de carvões ativados a partir de defeitos PVA do café. No capítulo 3 são mostrados os resultados da síntese de catalisadores à base de carvão ativado modificado com grupos fosfatos e da produção de zircônia fosfatada na superfície destes carvões ativados. A caracterização dos catalisadores produzidos e os testes catalíticos também são relatados neste capítulo.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 O café

O café, bebida mais popular do mundo, é originário da Etiópia, mas a planta foi cultivada pela primeira vez pelos árabes – por isso a denominação *Coffea arabica*, nome científico da mais importante espécie de café. Os primeiros pés de café foram plantados no Brasil em 1727, provenientes da Guiana Francesa. Atribui-se ao oficial português Francisco de Mello Palheta a responsabilidade de ter trazido a planta ao Brasil depois de recebê-la de presente da esposa do governador de Caiena. As grandes plantações no Brasil surgiram a partir de 1781, com a introdução da lavoura do café no Rio de Janeiro. Iniciou-se, assim, um novo ciclo econômico na história do país, a do “ouro verde”, após o ciclo de ouro em Minas Gerais (MAGALHÃES, 1939).

Por quase um século, o café foi a grande riqueza brasileira e a economia cafeeira acelerou o desenvolvimento do Brasil e o inseriu nas relações internacionais de comércio. A cultura do café possibilitou o surgimento de cidades e a dinamização de importantes centros urbanos por todo o interior do estado de São Paulo, o sul de Minas Gerais e o norte do Paraná. O café trouxe grandes contingentes de imigrantes e consolidou a expansão da classe média (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE CAFÉ - ABIC, 2011b).

Atualmente, o café é a bebida mais consumida pelos brasileiros, ficando somente atrás da água. O Brasil é o segundo mercado consumidor de café do mundo. O país se destaca por ser o maior produtor mundial de café, sendo responsável por 30% do mercado internacional de café, volume equivalente à soma da produção dos outros seis maiores países produtores. No ano de 2010 o Brasil foi responsável pela produção de 36.824 mil sacas de café beneficiado. Somente o estado de Minas Gerais produziu 24.903 mil sacas de café

beneficiado, dentre as quais 12.616 mil sacas foram produzidas no sul e no centro-oeste de Minas (ABIC, 2011a).

Devido ao grande volume de produção, o Brasil adota, preferencialmente, técnicas de colheita como a derriça e a colheita mecânica, nas quais todos os frutos são colhidos de uma só vez no pano ou no chão. O cafeeiro possui várias floradas e por isso podem ser encontrados, em um mesmo período, frutos com diferentes graus de maturação. Consequentemente, frutos verdes, maduros e passados são colhidos. Por estas razões, cerca de 20% da produção brasileira (mais de 8 milhões de sacas) correspondem a grãos defeituosos, causa de grave entrave na comercialização e na valorização do café brasileiro (BANDEIRA et al., 2009).

O conjunto de grãos defeituosos é conhecido como PVA, já que os defeitos pretos, verdes e ardidos são os mais comuns e de grande significância para a qualidade da bebida. Os grãos pretos são considerados como o defeito mais grave, que transmite pior qualidade ao produto; grãos pretos são comumente originados pela colheita no pé ou no chão de grãos passados do ponto de maturação, que estão em fase de deterioração e sujeitos a fermentações pela ação microbiana. Grãos verdes são originados da colheita de grãos ainda não amadurecidos e causam o aumento da adstringência da bebida devido à presença de compostos fenólicos. O café colhido no estágio de maturação verde apresenta aspecto e torração de pior qualidade. Grãos ardidos são encontrados principalmente em cafés brasileiros e possuem sabor azedo. Este defeito é caracterizado por uma coloração marrom do grão e pode ser gerado por deficiências hídricas do cafeeiro durante a formação do fruto ou pela fermentação indevida de grãos (BANDEIRA et al., 2009; GONÇALVES, 2006; RAMOS, 2008).

## 2.2 Carvão ativado

Carvões ativados consistem de materiais carbonáceos produzidos, em sua maioria, a partir de biomassa, que apresenta estrutura porosa e área superficial elevada. As diversas aplicações deste material dependem de suas propriedades físicas, como distribuição e tamanho de poros, área superficial e volume de poros, bem como dos grupos químicos presentes em sua superfície. As propriedades apresentadas pelo carvão ativado fazem com que ele seja amplamente utilizado em diversas aplicações industriais e ambientais (PROENÇA, 2011).

O carvão ativado é utilizado há muito tempo como adsorvente e, atualmente, também é utilizado como catalisador. Além da catálise, destaca-se a aplicação de carvão ativado no campo medicinal, na purificação de gases pela adsorção de impurezas, na descoloração de ambientes aquosos, na extração de metais, no tratamento de água, na remediação de solos e na filtração de água para fins potáveis (MURANAKA, 2010).

O interesse crescente pela utilização de carvão ativado, pelos diversos setores da economia brasileira, faz com que aumente a demanda pelo produto no mercado nacional. Nos últimos anos, o país aumentou consideravelmente sua produção, passando a exportar mais que importar. Em 2010, a taxa de exportação foi de mais de 520 milhões de toneladas e a taxa de importação foi de 138 milhões de toneladas (MDIC-ALICEWEB, 2011). Apesar dos bons indicadores, o desenvolvimento de novas tecnologias, bem como novos precursores para a produção de carvões ativados, torna-se de grande importância no sentido de melhorar a qualidade do produto nacional, contribuindo, assim, para a economia do país.

### **2.2.1 Produção de carvão ativado**

A produção de carvão ativado depende de duas etapas básicas, a escolha do precursor e o processo de ativação. A matéria-prima e o agente ativante escolhidos vão determinar as características do carvão ativado produzido.

#### **2.2.1.1 Matéria-prima**

A escolha do precursor é uma etapa importante na produção do carvão ativado, pois ela irá influenciar a área superficial e o rendimento do produto final. O material precursor utilizado na produção de carvão ativado deve apresentar, em sua constituição, alto teor de carbono e baixo teor de cinzas (compostos inorgânicos). Tais características são essenciais para a formação de um carvão ativado de boa qualidade (GONÇALVES, 2008).

Dentre as matérias-primas empregadas para a produção de carvão ativado estão a madeira, a turfa, o bagaço de cana e os ossos de animais. Além destes materiais, o carvão ativado pode ser obtido a partir de uma ampla gama de resíduos industriais e agroindustriais que apresentam características desejáveis para a sua formação. Nos últimos anos tem sido relatada na literatura a utilização de diversos resíduos na produção de carvão ativado. Dentre estes se destaca o uso de cascas e sementes (HAYASHI et al., 2002), e resíduos oriundos da produção e comercialização do café (GONÇALVES, 2008; RAMOS, 2008). A utilização de rejeitos da agroindústria é vantajosa, pois, além de se utilizar produtos de baixo custo, evita-se o descarte desses rejeitos no ambiente, o que, muitas vezes, é realizado de forma inadequada.

### **2.2.1.2 Ativação**

O processo de produção do carvão ativado envolve duas etapas básicas. A primeira se relaciona à decomposição térmica do precursor sob atmosfera inerte. Durante essa carbonização, as espécies não carbônicas, os componentes voláteis e gases como CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, são eliminados, resultando em uma estrutura porosa primária que favorece uma ativação posterior. A etapa posterior envolve a ativação, propriamente dita, e tem o intuito de aumentar a área superficial do material carbonáceo por meio de processos que visam um maior controle das propriedades do carvão resultante, tais como a distribuição de poros, a atividade química da superfície e a resistência mecânica (SOARES, 2001).

A etapa de ativação é de grande importância na produção do carvão ativado, pois a determinação dos parâmetros de ativação (relativos a tempo, temperatura, quantidade de ativante, entre outros), bem como a escolha do agente ativante, irá determinar a característica porosa do carvão produzido. O processo de ativação do carvão pode ser realizado por meio de dois diferentes métodos, a ativação física e a ativação química.

#### **2.2.1.2.1 Ativação física**

A ativação física ocorre quando o material carbonizado é modificado utilizando gases que apresentam oxigênio em sua composição, como o CO<sub>2</sub> e o vapor d'água. Estes gases, atuando sozinhos ou em conjunto, promovem a remoção de carbono da estrutura carbônica porosa, resultando na desobstrução dos poros e no desenvolvimento de uma estrutura porosa (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

Os gases oxidantes utilizados na ativação física atuam, principalmente, em temperaturas de 800 °C a 1000 °C. As reações entre estes gases e o carbono presente na estrutura do carvão ativado são descritas pelas equações 1, 2 e 3 (Figura, 1). Estas reações apresentam caráter endotérmico e são facilmente controladas. A utilização de oxigênio molecular como agente ativante não é desejada quando se trabalha a pressão atmosférica, pois a reação entre oxigênio e carbono é altamente exotérmica, resultando na queima do material (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).



Figura 1 Equações representativas da reação entre CO<sub>2</sub>, vapor d'água e O<sub>2</sub> com o carbono presente na estrutura do carvão ativado

As reações realizadas na ativação física resultam na abertura da porosidade que, originalmente, não era acessível à entrada de um adsorbato. Ocorrem também um aumento no volume de micro e mesoporos, resultando em uma maior área superficial do material (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

#### **2.2.1.2.2 Ativação química**

A ativação química é realizada a partir da impregnação do material precursor com um agente desidratante, como H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaOH, KOH e ZnCl<sub>2</sub>. Dentre as vantagens apresentadas pela ativação química está o baixo custo energético, já que esta ativação pode ocorrer em temperaturas entre 500 °C e 800 °C e o tempo de ativação é menor. Outra vantagem a ser destacada

se refere ao fato de que a ativação pode ocorrer em apenas uma etapa (carbonização e ativação simultaneamente). Dentre as desvantagens, se destaca a necessidade de lavagens do carvão ativado para a remoção do agente ativante e a desobstrução dos poros, após o processo de ativação (VARGAS et al., 2011).

A reação entre o agente ativante e material precursor durante a ativação química se dá de forma mais complexa que na ativação física. Agentes ativantes, como NaOH e  $K_2CO_3$ , reagem com o carbono resultante do processo de carbonização. Esta reação libera  $CO_x$  e produz porosidade (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006). A temperatura de ativação e a taxa de impregnação do agente ativante são parâmetros importantes na produção de um carvão ativado com alta área superficial (VARGAS et al., 2011).

### **2.2.2 Características físico-químicas do carvão ativado**

O carvão ativado é composto, basicamente, por carbonos com estrutura hexagonal de grafite, na qual os vértices e as bordas podem acomodar vários elementos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (JUANG; WU; TSENG, 2002). Os elementos presentes no carvão ativado que não são carbonos são chamados de heteroátomos e a presença desses heteroátomos define a característica química do carvão ativado. A composição elementar pode variar, dependendo dos precursores e do método de ativação do carvão ativado (BANDOSZ, 2006; NEWCOMBE; DIXON, 2006).

A composição de oxigênio pode variar de 1% a 25%. Devido à sua abundância e ao seu efeito nas propriedades do carvão ativado, o oxigênio é o mais importante heteroátomo presente na estrutura deste material. O caráter ácido dos carvões ativados é atribuído, principalmente, aos grupos oxigenados, como ácidos carboxílicos, lactonas e fenóis, entre outros. A basicidade de um carvão ativado deve-se, principalmente, à presença de grupos funcionais

contendo nitrogênio e grupos oxigenados, como cromenos e quinonas (NEWCOMBE; DIXON, 2006). Na Figura 2 são apresentados grupos normalmente presentes no carvão ativado.

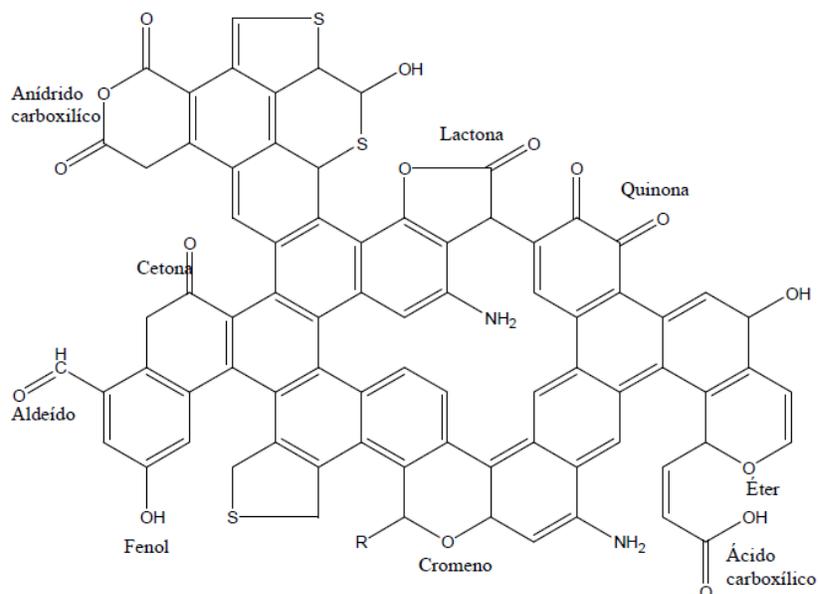


Figura 2 Grupos funcionais comumente encontrados na estrutura do carvão ativado. Adaptado de Bandosz (2006)

A porosidade de um carvão ativado também é uma característica importante, pois tem influência direta no desempenho do carvão ativado quando na adsorção de moléculas com tamanhos variados. O carvão ativado apresenta superfície heterogênea devido à presença de poros em diferentes tamanhos e formatos. A classificação dos poros de um carvão ativado, quanto à forma e ao tamanho, é descrita pela International Union Pure Applied Chemistry - IUPAC (2011).

Os poros de um carvão ativado podem ser classificados, quanto ao tamanho, em três categorias:

- a) microporos, cujos diâmetros dos poros são menores que 2 nm;
- b) mesoporos, cujos diâmetros dos poros estão entre 2 e 50 nm;
- c) macroporos, cujos diâmetros dos poros são superiores a 50 nm.

Cada tipo de poro desempenha um papel no fenômeno de adsorção. Os microporos, geralmente, representam quase a totalidade da porosidade de um carvão ativado e, por isso, podem praticamente determinar a capacidade de adsorção de um carvão ativado. Os macro e os mesoporos constituem as vias de passagem através dos microporos (MURANAKA, 2010).

A porosidade de um carvão ativado pode ser classificada também quanto à forma dos poros. Os poros desenvolvidos em um carvão ativado são classificados, principalmente, em: poros abertos, poros fechados, poros de transporte ou poros tipo gaiola. Os poros abertos são aqueles que se comunicam com a superfície externa; já os poros fechados consistem em cavidades isoladas. Os poros de transporte são aqueles que permitem o fluxo de um fluido através do carvão ativado, podendo apresentar braços que são chamados de gaiolas (GONÇALVES, 2008). As principais formas de poros encontradas em um carvão ativado estão representadas na Figura 3.

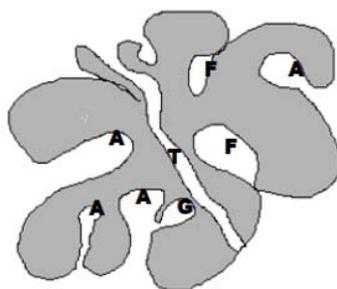


Figura 3 Formas de poros desenvolvidos durante o processo de ativação: A - poro aberto, F - poro fechado, T - poro de transporte, G - poro tipo gaiola (GONÇALVES, 2008)

### 2.2.3 Adsorção

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Podem se distinguir duas formas de adsorção: adsorção física e adsorção química (ATKINS; PAULA, 2004).

A adsorção física é um fenômeno reversível em que se observa, normalmente, a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente. Esse processo se dá por interação de forças dispersivas de London entre o adsorbato e o adsorvente. Tais interações são de longo alcance, porém, fracas (ATKINS; PAULA, 2004).

Na adsorção química, ou quimissorção, há interações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, ocorrendo efetiva interação com os elétrons do sólido e do adsorbato, formando uma única camada sobre a superfície. A adsorção química apresenta grandes potenciais de interação que resultam em altos calores de adsorção que se aproximam dos valores observados para ligações químicas clássicas (MCBRIDE, 1994).

O carvão ativado é descrito como um bom adsorvente em meio aquoso. A adsorção de compostos orgânicos poluentes em carvão ativado é de grande importância nos dias de hoje, já que é observado um aumento na produção de compostos orgânicos cada vez mais complexos e a poluição ambiental se tornou um problema mundial.

Dentre os compostos orgânicos poluentes estão os resíduos da indústria têxtil. Os efluentes contendo corantes são, geralmente, de natureza complexa, por apresentarem uma mistura de diversos compostos orgânicos. Desse modo, a remoção da cor destes efluentes se apresenta como um desafio. Em seus estudos, Pereira, Soares e Figueiredo (2003) demonstraram que o carvão ativado se

apresenta como um bom adsorvente para esse tipo de efluente, principalmente devido à sua química de superfície.

#### **2.2.4 Utilização de carvão ativado na catálise**

Carvões ativados são materiais muito flexíveis, característica que faz com que suas propriedades texturais, relativas à porosidade, e os grupos químicos presentes em sua superfície possam ser facilmente modificados por tratamentos físicos ou químicos (GOMES et al., 2010).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam a modificação química da superfície do carvão ativado, a fim de aumentar suas características ácida, básica ou oxidante, necessárias para utilização em determinadas reações catalíticas. Gomes et al. (2010) realizaram tratamentos de um carvão ativado com ácidos e o material obtido apresentou eficiência na oxidação de corantes. Moreno-Castilla (2000) utilizou agentes oxidantes para modificar a superfície de carvões ativados e os materiais apresentaram atividade na reação catalítica de desidratação do metanol.

Carvões ativados também podem ser utilizados na forma de suporte para catalisadores. É conhecido que a atividade catalítica de um catalisador pode ser aumentada pela dispersão do sítio ativo em um suporte apropriado. Muitos catalisadores comerciais consistem de metais suportados em sólidos porosos, como o carvão ativado. As características apresentadas pelo carvão ativado, relativas à alta área superficial e porosidade, proporcionam maior dispersão da fase ativa, o que faz com que o carvão ativado se apresente como um bom suporte na produção de catalisadores (MARSH; RODRÍGUEZ-REINOSO, 2006).

No entanto, sabe-se que a utilização de carvão ativado como suporte não atua somente na dispersão da fase ativa. Além da área superficial, o carvão

ativado apresenta grande variedade de grupos funcionais em sua superfície, que podem interagir com a fase ativa, contribuindo para a atividade catalítica do compósito.

### 2.3 Biodiesel

Os avanços tecnológicos aliados ao aumento populacional e industrial presenciados nos últimos anos levaram a um maior consumo de energia. Atualmente, a maior fonte de energia consumida no mundo vem do petróleo (Figura, 4). Estima-se que o consumo mundial de petróleo seja de 3.973 milhões de toneladas por ano e que 58% deste total sejam destinados ao setor de transportes (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2011; LAM; LEE; MOHAMED, 2010). Apesar da grande dependência mundial do petróleo, estudos apontam que esta fonte de energia pode se esgotar em alguns anos, se novas fontes não forem encontradas. Além disso, o petróleo se apresenta como um grande gerador de poluição ambiental, o que leva à busca por novas fontes de energia mais limpas (SHARMA; SINGH, 2009).

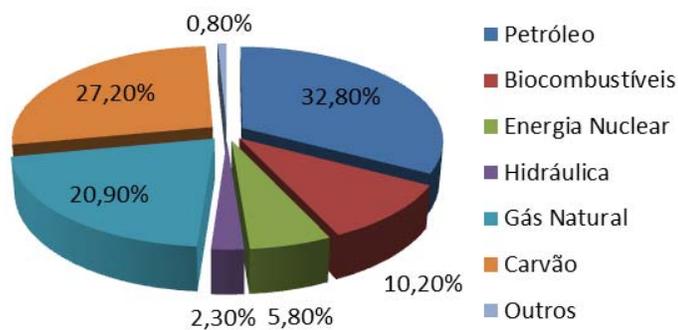


Figura 4 Energia produzida mundialmente por ano. Adaptado de International Energy Agency (2011)

Entre as diversas fontes de energia produzidas no mundo, as energias renováveis têm recebido papel de destaque nos últimos anos, principalmente devido ao seu potencial de substituir combustíveis fósseis. Estudos baseados em um balanço de energia positivo e na análise do ciclo de vida apontam que o biodiesel é uma fonte de energia promissora na substituição do diesel, produto derivado do petróleo. O biodiesel, além de ser uma fonte de energia renovável, apresenta várias vantagens, nos aspectos sociais e ambientais, como diminuição da emissão de gases poluentes e desenvolvimento da economia rural (JANAUN; ELLIS, 2010; LEE; SAKA, 2010).

Documentos históricos datados de mais de 100 anos atrás relatam que Rudolph Diesel utilizou óleo vegetal como combustível para o motor diesel original. No entanto, devido ao baixo custo e à alta disponibilidade do petróleo na época, este passou a ser o combustível utilizado nos motores diesel. Com o passar do tempo, a busca por maior eficiência e menor custo levaram a modificações nos motores e nos combustíveis. Desse modo, não é mais possível utilizar petróleo ou óleos vegetais *in natura* diretamente nos motores a diesel (DEMIRBAS, 2003; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

A grande exploração de combustíveis à base de óleos vegetais, como o biodiesel, se deu somente na década de 1980, como resultado de um crescente interesse em energias renováveis, com o objetivo de reduzir a emissão de gases estufa e aliviar o esgotamento das reservas de petróleo. Desde então, o biodiesel foi lentamente penetrando no mercado de diversos países como uma mistura com o diesel de petróleo. Atualmente, muitos países ao redor do mundo, como Estados Unidos, Japão, Brasil, Índia e outros, têm explorado e usado misturas de diesel/biodiesel comercialmente (JANAUN; ELLIS, 2010).

O biodiesel é definido, de acordo com a resolução ANP 7/2008, como um combustível para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, renovável e biodegradável, composto de alquil ésteres de ácidos

graxos de cadeia longa derivados de óleos vegetais ou de gorduras animais (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP, 2008).

Desde janeiro de 2010, todo óleo diesel comercializado no Brasil contém 5% de biodiesel, produto denominado B5. O país está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com produção, em 2010, de 2,4 bilhões de litros e capacidade instalada para cerca de 5,8 bilhões de litros (ANP, 2011). Contudo, a produção do biodiesel ainda é mais cara que a do diesel derivado do petróleo, devido ao alto custo da matéria-prima e do processo. Este fato mostra que há uma necessidade de pesquisas em torno de processos de produção de biodiesel que resultem em um produto com preços mais competitivos (HELWANI et al., 2009).

Atualmente, o biodiesel pode ser produzido a partir de diferentes óleos vegetais (óleo de soja, girassol, mamona, entre outros) e tem atraído muito interesse por apresentar a capacidade de ser utilizado como combustível em motores diesel sem maiores ajustes. Além disso, o biodiesel apresenta diversas vantagens em relação ao diesel, como alta eficiência de combustão e biodegradabilidade. Diversos estudos apontam que o uso de biodiesel diminui a emissão de gases contendo enxofre, hidrocarbonetos, materiais particulados e CO<sub>2</sub>, considerando-se todo o ciclo de vida, incluindo o cultivo, a produção do óleo e a conversão a biodiesel (BOZBAZ, 2008; LEUNG; WU; LEUNG, 2010; SUAREZ; MENEGHETTI, 2007).

### **2.3.1 Produção de Biodiesel**

Vários processos têm sido investigados na produção do biodiesel, dentre os quais se destacam craqueamento, transesterificação, microemulsificação e esterificação (SUAREZ et al., 2009). O processo mais utilizado é a

transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais utilizando metanol ou etanol na presença de um catalisador, que leva à obtenção de alquil ésteres, hoje conhecidos como biodiesel, com propriedades físico-químicas semelhantes às do diesel mineral, podendo ser utilizado puro ou em misturas, exigindo pouca ou nenhuma alteração do motor (KNOTHE et al., 2006; SCHUCHARDT et al., 2007).

Na Figura 5 observa-se um esquema representativo das principais transformações químicas de óleos, gorduras ou ácidos graxos em produtos que podem ser utilizados como biocombustíveis.

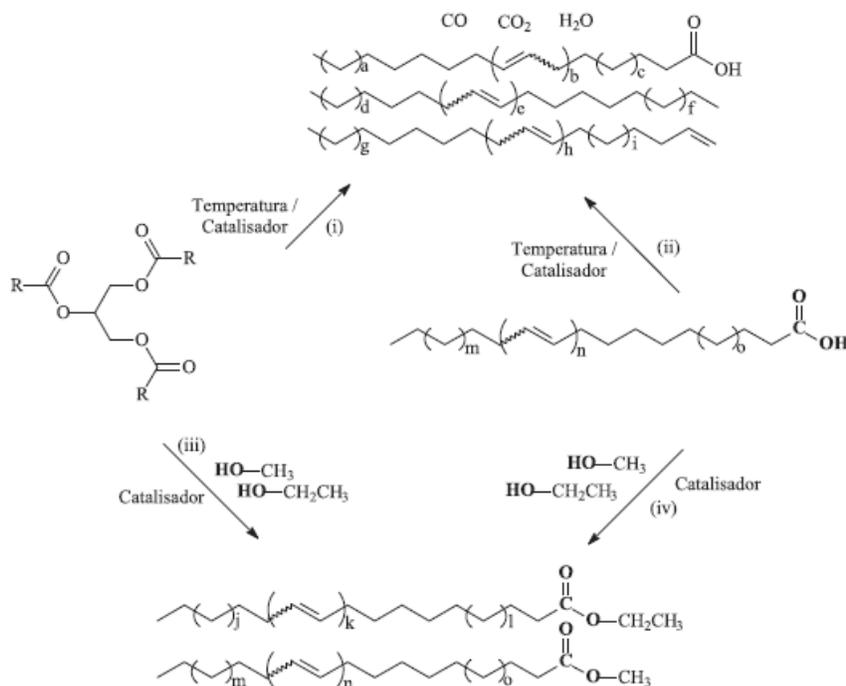


Figura 5 Obtenção de combustíveis a partir de ácidos graxos e triglicerídeos pelas reações de: (i) craqueamento de óleos e gorduras; (ii) craqueamento de ácidos graxos; (iii) transesterificação de triglicerídeos e (iv) esterificação de ácidos graxos. Fonte: Suarez e Meneghetti (2007)

O combustível obtido a partir dos processos esquematizados na Figura 5 apresenta características específicas de acordo com a matéria-prima utilizada. O biodiesel pode apresentar variações no número de carbonos e de insaturações, de acordo com a fonte de óleo utilizada. Do mesmo modo, matérias-primas com alto conteúdo de ácidos graxos livres e água apresentam efeito significativo na produção de biodiesel por transesterificação básica (LEUNG; WU; LEUNG, 2010; SUAREZ et al., 2009).

### **2.3.1.1 Matéria-prima para a produção de biodiesel**

Uma das vantagens do biodiesel é que ele pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de matérias-primas, como óleos vegetais puros, gorduras animais ou óleos residuais (GUI; LEE; BHATIA, 2008). Óleos vegetais são matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel, já que são renováveis e podem ser produzidos em larga escala.

Os óleos vegetais se dividem em comestíveis e não comestíveis. Os óleos comestíveis, como o óleo de soja e de girassol, são os mais utilizados na produção de biodiesel, já que são produzidos em larga escala e o biodiesel obtido a partir deles apresenta alta qualidade. No entanto, a utilização destes óleos traz problemas relativos à competição com o mercado alimentício, o que aumenta o custo da produção do biodiesel (GUI; LEE; BHATIA, 2008; PATIL; DENG, 2009).

A escolha da matéria-prima é uma etapa importante na produção de biodiesel, já que esta pode representar de 60% a 80% do custo total da produção desse combustível. A utilização de óleos não comestíveis, como o pinhão-manso e outros, é uma boa opção à produção de biodiesel, já que não há competição com a indústria alimentícia. Outra alternativa é a utilização de óleos residuais que apresentam baixo valor agregado. No entanto, questões como viabilidade e

custo de produção, bem como rendimento e propriedades do biodiesel produzido, devem ser considerados na escolha da matéria-prima a ser utilizada na produção do biodiesel (SINGH; SINGH, 2010; SUAREZ et al., 2009).

### 2.3.1.2 Reação de transesterificação

Dentre os processos químicos utilizados para a produção do biodiesel, a transesterificação é considerada o mais viável. O processo de transesterificação (Figura, 6) consiste na reação de triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, formando ésteres monoalquílicos, conhecidos como biodiesel.

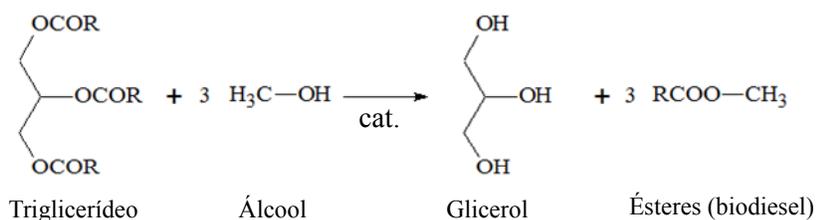


Figura 6 Esquema representativo da reação de transesterificação de um triglicerídeo com metanol formando ésteres monoalquílicos

O processo de transesterificação apresenta uma sequência de três etapas de reações reversíveis consecutivas (Figura, 7). Por meio destas etapas, moléculas de triglicerídeos reagem com álcool para formar diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol, consecutivamente. Durante as três etapas, moléculas de mono ésteres de ácidos graxos (biodiesel) são produzidas. A estequiometria da reação de esterificação requer uma relação de 1:3 entre o óleo e o álcool. No entanto, um excesso de álcool é, normalmente, utilizado a fim de favorecer o deslocamento do equilíbrio, melhorando o rendimento da reação para o produto

desejado (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

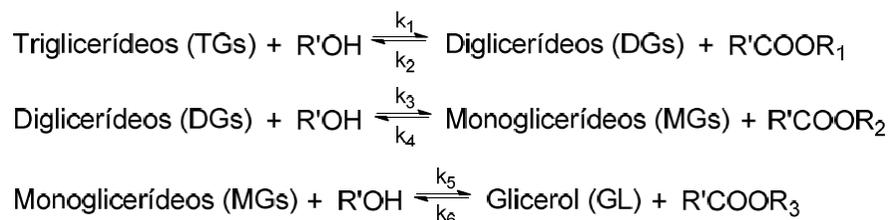


Figura 7 Esquema geral das etapas de transesterificação de um triglicerídeo

Uma reação de transesterificação pode ser afetada por diversos fatores, como o tipo de catalisador utilizado, a razão molar álcool:óleo, o tipo de álcool, a temperatura e a velocidade de agitação (MEHER; VIDYASAGAR; NAIK, 2006). Várias pesquisas têm sido desenvolvidas a fim de otimizar tais parâmetros e, com isso, aumentar o rendimento da reação. Dentre os processos estudados, o mais empregado é a transesterificação alcalina homogênea utilizando metanol ou etanol (DEMIRBAS, 2008; LEUNG; WU; LEUNG, 2010).

Dentre os álcoois mais usados na produção de biodiesel, o metanol se destaca por seu baixo custo, maior reatividade e capacidade de dispersar catalisadores básicos heterogêneos facilmente. O etanol, porém, é consideravelmente menos tóxico e pode ser obtido a partir de fontes renováveis (MA; HANNA, 1999).

Para que ocorra a produção de biodiesel é necessária a presença de um catalisador para acelerar a reação. Tais catalisadores podem ser básicos ou ácidos, em sistemas homogêneos ou heterogêneos. No entanto, a utilização de catalisadores básicos é preferível devido ao maior rendimento e menor tempo de reação, além de serem catalisadores facilmente manipuláveis e menos corrosivos que os catalisadores ácidos (FREEDMAN; PRYDE; MOUNTS, 1984). Uma

representação geral da reação de transesterificação catalisada por base é apresentada na Figura 8.

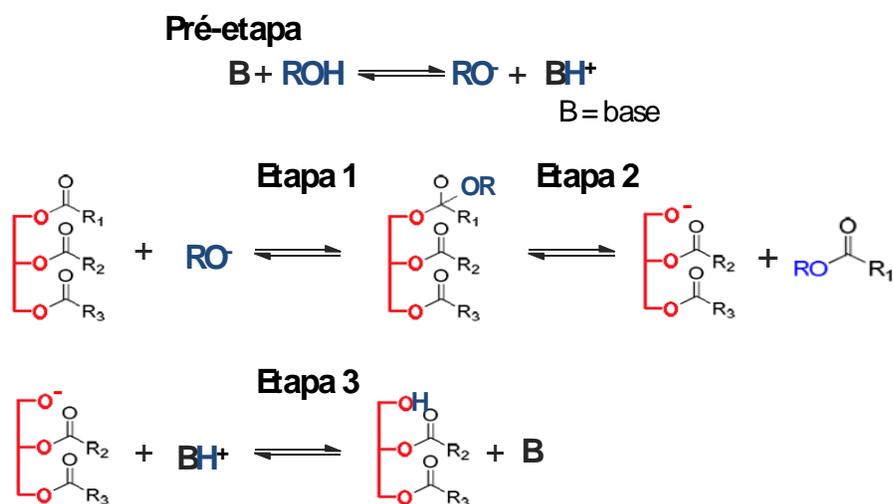


Figura 8 Exemplo de uma reação de transesterificação de triglicerídeo catalisada por base

Dentre os catalisadores básicos homogêneos, os alcóxidos de metais alcalinos (como o  $CH_3ONa$ ) são os mais ativos. Geralmente, apresentam altos valores de rendimentos (aproximadamente 98%) em curtos tempos de reação (cerca de 30 min) (SCHUCHARDT; SERCHELIA; VARGAS, 1998). No entanto, hidróxidos como NaOH e KOH são os mais usados na indústria, devido ao seu potencial de catalisar reações em baixa temperatura e pressão, apresentar alta conversão em um curto tempo e ser mais viável, economicamente, que outros catalisadores, como os alcóxidos (LOTTERO et al., 2005).

Uma das limitações apresentadas por catalisadores homogêneos é a dificuldade de recuperação do catalisador após a reação e a necessidade de tratamento para neutralizar o pH do produto obtido (LAOSIRIPOJANA et al., 2010). Devido a estas limitações, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas para

a síntese de catalisadores básicos heterogêneos que possam ser utilizados na produção de biodiesel. Entre os catalisadores heterogêneos mais estudados estão os óxidos de metais alcalinos heterogêneos, especialmente o óxido de cálcio (CaO), pois apresenta alta basicidade, baixa solubilidade em metanol e baixo custo de produção (ZABETI; WAN-DAUD; AROUA, 2009).

Apesar das vantagens apresentadas pela catálise básica, o uso de catalisadores básicos na transesterificação é limitado somente a óleos refinados com teor de ácidos graxos livres menor que 0,5% (WANG et al., 2006). Esta limitação se dá pelo fato de os óleos vegetais com alto teor de ácidos graxos livres (óleo de palma, óleos residuais de frituras, entre outros) quando transesterificados em meio alcalino, apresentam o inconveniente de produzir sabão, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos ou ésteres formados (Figura, 9) (ROSSET, 2011). Essas reações secundárias prejudicam o processo, pois consomem parte do catalisador, diminuindo o rendimento da reação de transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do biodiesel (SCHUCHARDT; SERCHELIA; VARGAS, 1998).

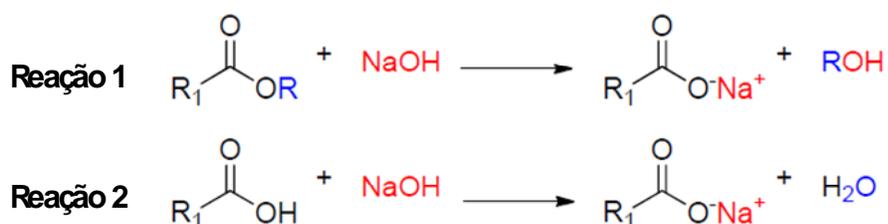


Figura 9 Reações secundárias que podem ocorrer durante a transesterificação utilizando catalisador básico: (1) saponificação, (2) neutralização dos ácidos graxos

Tendo em vista as limitações apresentadas pela catálise básica, a transesterificação por catálise ácida surge como uma opção para a produção de biodiesel. A catálise ácida apresenta vantagens sobre a catálise básica, no que confere à indiferença aos ácidos graxos livres presentes no óleo, podendo catalisar esterificação e transesterificação simultaneamente, fazendo com que não haja a formação de sabão (KULKARNI; DALAI, 2006). Na Figura 10 observa-se uma representação geral da reação de transesterificação catalisada por ácido.

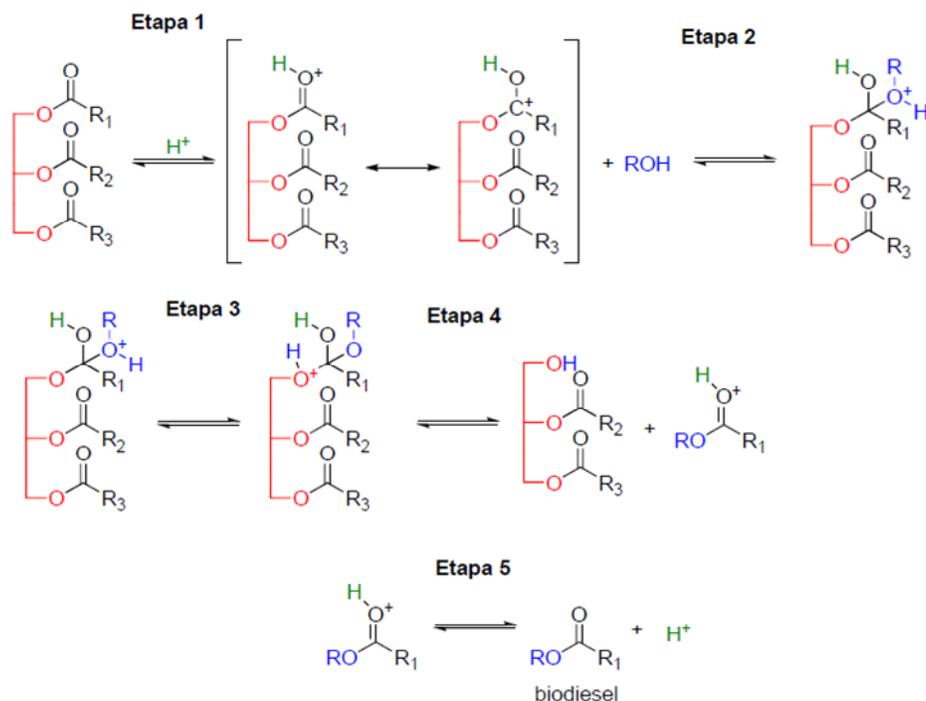


Figura 10 Etapas de transesterificação de triglicerídeo catalisada por ácido

Dentre os catalisadores ácidos, os mais utilizados são o ácido sulfúrico e o ácido clorídrico. No entanto, a catálise ácida homogênea apresenta desvantagens devido à dificuldade de separação do catalisador e por apresentar

corrosão do reator. Além disso, as reações utilizando catalisadores ácidos são mais lentas que as reações catalisadas por bases e requerem maiores temperaturas (JACOBSON et al., 2008; ROSSET, 2011). Uma alternativa à catálise ácida homogênea é a utilização de catalisadores sólidos, pois apresentam, dentre outras vantagens, facilidade de separação do meio reacional e capacidade de serem reutilizados.

### **2.3.1.3 Esterificação**

Embora a utilização de catálise ácida em reações de transesterificação seja vantajosa em relação à catálise básica, no que se refere a não saponificação dos ácidos graxos, a produção de biodiesel utilizando catalisadores básicos ainda é empregada, por apresentar maior rendimento. No entanto, este processo ainda é caro, pois necessita de óleos puros. Neste contexto, a esterificação dos ácidos graxos vem como uma alternativa viável, já que pode ser utilizada na produção de biodiesel diretamente, sem a formação de sabão, ou em uma pré-etapa, a fim de eliminar os ácidos graxos livres e possibilitar a realização de transesterificação por catálise básica.

A esterificação consiste no processo de obtenção de ésteres, formados a partir da substituição de uma hidroxila (-OH) de um ácido por um grupo alcoxila (-OR). O método mais comum é a reação reversível de um ácido carboxílico com um álcool, havendo eliminação de água (Figura, 11). Na produção de biodiesel, os ácidos carboxílicos provêm de matrizes ricas em materiais graxos, como óleo de palma, óleo de babaçu e óleos residuais de frituras (GAN et al., 2010; LAOSIRIPOJANA et al., 2010; MONGKOLBOVORNKIJ et al., 2010; PETCHMALA et al., 2010).

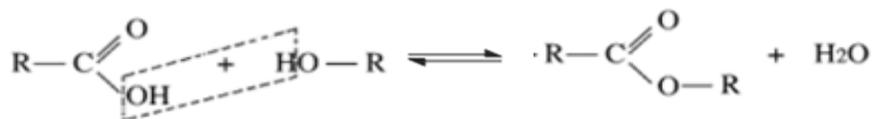


Figura 11 Esquema representativo de uma reação de esterificação

Na produção de biodiesel pode ser realizada a esterificação direta de ácidos graxos presentes na matéria-prima, após um processo de hidrólise dos triglicerídeos. A utilização da esterificação direta torna possível a eliminação de vários problemas presentes na transesterificação, como formação de sabão, dificuldade de separação do glicerol do meio reacional e alto custo de produção que está, principalmente, relacionado ao preço da matéria-prima utilizada (POUSA, 2007).

Outra forma de se utilizar reações de esterificação para a produção de biodiesel é pela utilização da pré-esterificação do óleo antes do processo de transesterificação. A realização de uma etapa de pré-esterificação é importante para a remoção de resíduos de ácidos graxos livres e impurezas dos óleos e gorduras. O óleo assim refinado é, então, neutralizado e submetido a uma transesterificação convencional, com catálise básica. A pré-esterificação reduz a quantidade de catalisador básico a ser usado e limita a saponificação, aumentando o rendimento de ésteres.

Reações de esterificação de ácidos graxos são tipicamente catalisadas por ácidos. Os ácidos presentes no sistema atuam na protonação do ácido graxo, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila. O intermediário formado sofre, então, rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água, formando, assim, o éster. O mecanismo de uma reação de esterificação é demonstrado na Figura 12 (VIEIRA, 2011).

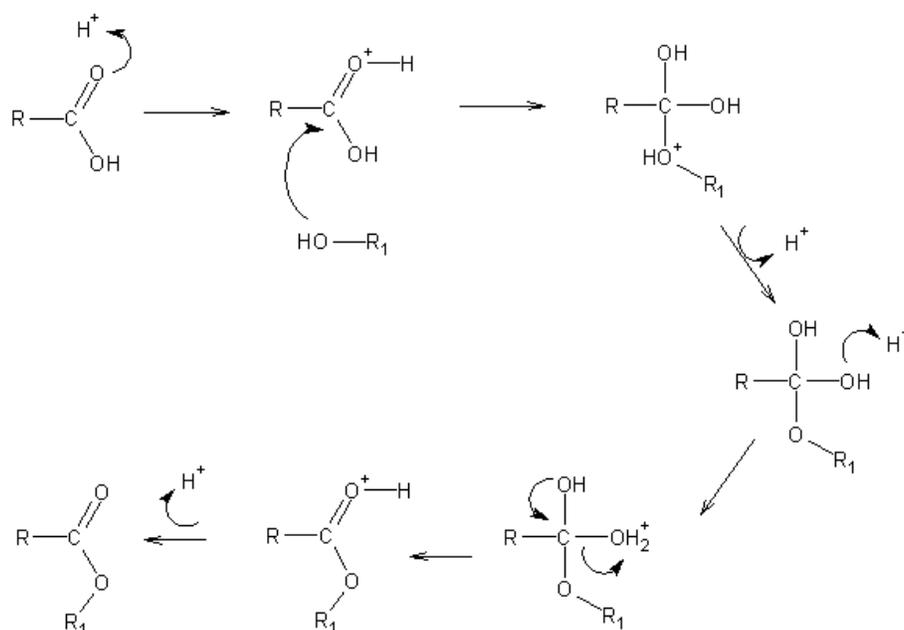


Figura 12 Mecanismo de uma reação de esterificação envolvendo catálise ácida

Reações de esterificação são usualmente realizadas utilizando-se catalisadores homogêneos, como os ácidos sulfúrico e clorídrico. No entanto, indústrias têm relatado uma massiva corrosão nos equipamentos ao realizar esterificação utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Como um procedimento alternativo, catalisadores heterogêneos têm sido amplamente estudados, devido à fácil separação destes do meio reacional e à baixa corrosão dos equipamentos (MONGKOLBOVORNKIJ et al., 2010; PETCHMALA et al., 2010). Dentre os catalisadores heterogêneos utilizados em reações de esterificação destacam-se a zircônia sulfatada, os heteropoliácidos e as zeólitas (BRUM et al., 2011; CHUNG; CHANG; PARK, 2008; PRADO, 2010).

## 2.4 Catálise

Uma reação química consiste na transformação de reagentes em produtos. Porém, algumas vezes, as reações químicas necessitam de várias horas para a formação de produtos e estes podem conter não só o composto pretendido, mas uma mistura de compostos formados durante a reação.

Um catalisador é conhecido, especialmente, por acelerar determinadas reações químicas sem ser consumido no processo. Uma reação catalítica é descrita como um evento cíclico (Figura, 13), em que o catalisador participa da reação ligando-se às moléculas dos reagentes para promover a formação de produtos. Após esta etapa, os produtos são liberados e o catalisador é recuperado à sua forma original, podendo retornar ao ciclo catalítico (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2007).



Figura 13 Esquema representativo do ciclo catalítico. Adaptado de Chorkendorff e Niemantsverdriet (2007)

Parâmetros como a atividade e a seletividade são importantes na escolha de um catalisador para atuar em determinada reação. A velocidade em que a reação se processa está relacionada à atividade do catalisador, uma vez que o

catalisador aumenta a velocidade da reação e diminui a exigência energética. Do mesmo modo, a seletividade de um catalisador é um parâmetro desejável, pois permite reduzir a produção de subprodutos, fazendo com que o rendimento em função do produto desejado seja aumentado (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007).

Os catalisadores podem se apresentar em uma multiplicidade de formas, variando de moléculas simples a estruturas mais complexas, como zeólitas e enzimas. O emprego de catalisadores pode ser realizado em meio líquido, gasoso ou sólido (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2007). Desse modo, a catálise se divide em catálise homogênea, se o catalisador se encontra na mesma fase que os reagentes, e catálise heterogênea, se reagentes e catalisador se encontram em fases diferentes.

#### **2.4.1 Catálise heterogênea**

A catálise heterogênea, atualmente, se apresenta como a base da indústria química mundial. No começo do século XX, Harber utilizou catalisadores contendo Fe na produção da amônia, surgindo, assim, o processo Harber-Bosch. Desde então, catalisadores sólidos têm sido cada vez mais estudados e empregados em diversas reações.

Catalisadores heterogêneos podem ser compostos de óxidos, metais, ácidos e sais, entre outros. Tais catalisadores podem se encontrar na forma de partículas livres ou dispersas sobre um suporte. Dentre os suportes mais utilizados se destacam os óxidos de silício e alumínio, as cerâmicas e o carvão ativado. A utilização de suportes é vantajosa, pois é possível obter uma maior dispersão da fase ativa, principalmente quando se utilizam suportes porosos (KOLASINSKI, 2008).

A área superficial é um parâmetro importante a ser considerado na utilização de catalisadores sólidos. Sabendo-se que as reações catalíticas

heterogêneas ocorrem na interface gás/sólido ou líquido/sólido, a utilização de um catalisador com alta área superficial é favorável, a fim de se obter uma dispersão máxima da fase ativa. Além da área superficial, a dispersão se relaciona também ao tamanho e ao formato das partículas. De modo geral, é possível obter maior dispersão quando se utiliza uma fase ativa em partículas menores (KOLASINSKI, 2008).

Apesar das vantagens apresentadas pela catálise, um grande desafio na produção de catalisadores está em produzir materiais que apresentem características desejáveis à aplicação industrial. Além das características relacionadas à alta atividade e seletividade, um catalisador heterogêneo deve apresentar estabilidade térmica e mecânica, longo tempo de vida, ou seja, não desativar facilmente, possibilidade de regeneração e reprodutibilidade na preparação (CHORKENDORFF; NIEMANTSVERDIET, 2007).

#### **2.4.1.1 Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel**

Estudos encontrados na literatura científica descrevem a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos na produção de biodiesel. Tais catalisadores podem apresentar sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis e são estes sítios responsáveis por adsorver as moléculas de triglicerídeos e iniciar a reação (ENDALEW; KIROS; ZANZI, 2011).

Dentre os catalisadores heterogêneos mais utilizados na produção de biodiesel por esterificação ou transesterificação, destacam-se as zeólitas, as resinas de troca iônica e os óxidos funcionalizados, entre outros.

Carrero et al. (2011) estudaram a utilização de ZSM-5 e zeólita H $\beta$  na transesterificação de óleos derivados de microalgas. Dentre as zeólitas produzidas, a zeólita H $\beta$  apresentou características mesoporosas e alta acidez. Estas propriedades garantiram uma maior facilidade na difusão das moléculas

lipídicas para o interior do catalisador e, conseqüentemente, maior atividade na transesterificação do óleo extraído de microalgas com metanol.

Zeólitas modificadas com compostos inorgânicos têm sido amplamente empregados na produção de biocombustíveis. Shu et al. (2007) estudaram a produção de um catalisador a partir da incorporação de íons  $\text{La}^{3+}$  na estrutura de uma zeólita. Estudos de caracterização do material mostraram que este apresenta alta quantidade de sítios ácidos de Brønsted, sendo este responsável pela alta atividade na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol.

Feng et al. (2010) utilizaram três resinas de troca catiônica (NKC-9, 001 x 7 e D61) como catalisadores sólidos ácidos na produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura. Os resultados obtidos mostraram uma maior atividade catalítica para a resina NKC-9, tendo esta alcançado uma conversão de 90% e apresentado possibilidade de ser reutilizada.

Óxidos funcionalizados, como zircônia modificada com ácidos, têm sido extensamente estudados devido às suas características ácidas. López et al. (2008) utilizaram zircônias modificadas com titânio, tungstênio e sulfato como catalisadores em reações de transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos graxos com metanol. Os catalisadores testados apresentaram alta atividade nas reações de transesterificação e esterificação. Dentre eles destacou-se a zircônia modificada com tungstênio que, além de apresentar alta atividade, também apresentou estabilidade maior que a apresentada pelos outros catalisadores.

#### **2.4.2 Zircônia fosfatada**

O uso de óxido de zircônio, ou zircônia, como catalisador ou suporte para catalisadores, vem ganhando importância devido às suas propriedades únicas, como a presença de sítios ácidos, básicos e redox, resistência térmica e

mecânica e condutividade iônica, entre outras (PARIDA; PATTNAYAK, 1996). A funcionalização de zircônias com ácidos tem despertado grande interesse pela catálise, já que apresentam forte caráter ácido e são capazes de atuar como catalisadores em reações de isomerização de hidrocarbonetos, desidratação de álcoois, transesterificações e esterificações.

Dentre os diversos compostos que vêm sendo estudados a partir da modificação estrutural da zircônia com ácidos, a zircônia fosfatada desperta interesse devido às propriedades adquiridas pela zircônia após a incorporação de íons fosfato. Em diversos trabalhos há relatos de que a incorporação de íons fosfato na estrutura do óxido de zircônio é capaz de promover um aumento na atividade catalítica e acidez devido ao aumento da concentração de sítios ácidos de Brønsted, ao aumento na área superficial e à estabilização da fase cristalina (MEKHEMER; ISMAIL, 2000; NADKARNI et al., 2008; PATTNAYAK; PARIDA, 2000).

As características texturais, bem como as propriedades ácidas da zircônia fosfatada, dependem do método de preparação, dos materiais precursores utilizados e da temperatura de calcinação. Ali e Zaki (1999), ao realizarem um estudo em torno da produção de zircônia fosfatada, observaram que um maior número de sítios ácidos de Brønsted era encontrado ao se utilizar  $Zr(OH)_4$  como precursor na produção do catalisador com calcinação a  $600^\circ\text{C}$ . O caráter ácido da zircônia fosfatada é fortemente influenciado pela temperatura de calcinação empregada, já que esta determina a estrutura cristalina que o material irá assumir, sendo a forma tetragonal responsável pela maior acidez do material (MEKHEMER; ISMAIL, 2000).

Além das propriedades catalíticas, a zircônia fosfatada tem despertado interesse por ser um catalisador ambientalmente correto, comumente nomeado de catalisador de “química verde”, por apresentar baixa toxicidade e não ser corrosivo. Assim, este catalisador pode ser utilizado em diversas reações

catalíticas, em substituição a catalisadores ácidos líquidos considerados corrosivos (ALI; ZAKI, 1998).

Embora a zircônia fosfatada apresente diversas vantagens em relação ao seu uso como catalisador, poucos estudos têm sido realizados quanto às propriedades, à estrutura e à utilização deste material. Do mesmo modo, não se tem muito conhecimento do papel das espécies fosfato presentes no catalisador.

Parida e Pattnayak (1996), ao estudarem o mecanismo de produção de zircônia fosfatada pela reação do hidróxido de zircônio com ácido fosfórico, observaram que a presença de espécies P-OH aumentava o número de sítios ativos na superfície. Portanto, assumiu-se que, durante a reação, o ácido fosfórico protona o hidróxido de zircônio por meio de uma reação ácido-base (Figura, 14). Durante a etapa de calcinação há perda de água, resultando na formação de bandas Zr-O-P.

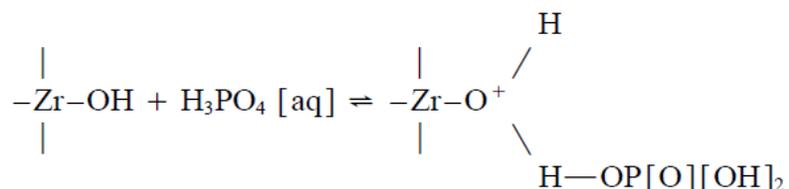


Figura 14 Esquema representativo da reação de formação da zircônia fosfatada

Busca et al. (1987) realizaram estudos de espectroscopia de infravermelho *in situ* da acidez superficial da zircônia fosfatada em função da temperatura. Os resultados indicaram a formação da espécie  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  em aquecimento a temperaturas próximas a 600 °C. Conseqüentemente, a acidez superficial foi desenvolvida e sítios ácidos de Brønsted e de Lewis foram formados. Os sítios ácidos de Brønsted foram relacionados à presença de espécies POH e  $\text{P}(\text{OH})_2$  e os sítios ácidos de Lewis são relativos à presença de  $\text{Zr}^{4+}$ .

## REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Biodiesel**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=46827&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1327918279348>>. Acesso em: 20 dez. 2011.

\_\_\_\_\_. **Resolução ANP nº 07**, de 19 de março de 2008. Brasília, 2008.

Disponível em:

<[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes\\_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20%202008.xml?f=templates\\$fn=documentmframe.htm\\$3.0\\$qx=\\$nc=8430](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2008/mar%C3%A7o/ranp%207%20%202008.xml?f=templates$fn=documentmframe.htm$3.0$qx=$nc=8430)>. Acesso em: 21 out. 2011.

ALI, A. A. M.; ZAKI, M. I. Fourier-transform laser Raman spectroscopy of adsorbed pyridine and nature of acid sites on calcined phosphate/Zr(OH). **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v. 139, n. 1, p. 81-89, Apr. 1998.

\_\_\_\_\_. Thermal and spectroscopic studies of polymorphic transitions of zirconia during calcination of sulfated and phosphated Zr(OH)<sub>4</sub> precursors of solid acid catalysts. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 336, n. 1, p. 17-25, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO CAFÉ. **Café beneficiado: safra 2011, parque cafeeiro, produção e produtividade**. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=48#881>>. Acesso em: 18 nov. 2011a.

\_\_\_\_\_. **Produção agrícola**. Disponível em:

<<http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38#58>>. Acesso em: 18 nov. 2011b.

ATKINS, P.; PAULA, J. de. **Atkins físico-química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004. v. 3, 356 p.

BANDEIRA, R. C. C. et al. Composição volátil dos defeitos intrínsecos do café por CG/EM-headspace. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 309-314, fev. 2009.

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

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 12, n. 2, p. 542-552, Feb. 2008.

BRUM, S. S. et al. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, set. 2011.

BUSCA, G. et al. A fourier-transform infrared and catalytic study of the evolution of the surface acidity of zirconium phosphate following heat treatment. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I**, London, v. 83, n. 3, p. 853-864, 1987.

CARRERO, A. et al. Hierarchical zeolites as catalysts for biodiesel production from Nannochloropsis microalga oil. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 167, n. 1, p. 148-153, June 2011.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of modern catalysis and kinetics**. 2<sup>nd</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 457 p.

CHUNG, K. H.; CHANG, D. R.; PARK, B. G. Removal of free fatty acid in waste frying oil by esterification with methanol on zeolite catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, n. 16, p. 7438-7443, Nov. 2008.

DEMIRBAS, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 44, n. 13, p. 2093-2109, Aug. 2003.

\_\_\_\_\_. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 49, n. 1, p. 125-130, Jan. 2008.

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

FENG, Y. et al. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 5, p. 1518-1521, Mar. 2010.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. **Catálise heterogénea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007. 2201 p.

FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists Society**, Chicago, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, Oct. 1984.

GAN, S. et al. Ferric sulphate catalysed esterification of free fatty acids in waste cooking oil. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 19, p. 7338-43, Oct. 2010.

GOMES, H. T. et al. Activated carbons treated with sulphuric acid: catalysts for catalytic wet peroxide oxidation. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 151, n. 1/2, p. 153-158, Apr. 2010.

GONÇALVES, A. M. O. **Influência dos defeitos dos grãos do café na percepção das características sensoriais da bebida pelo consumidor**. 2006. 68 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2006.

GONÇALVES, M. **Preparação de carvão ativado e impregnação com ferro ou cromo para aplicações em processos de descontaminação ambiental**. 2008. 174 p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

GUI, M. M.; LEE, K. T.; BHATIA, S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. **Energy**, Oxford, v. 33, n. 11, p. 1646-1653, Nov. 2008.

HAYASHI, J. et al. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with  $K_2CO_3$ . **Carbon**, Elmsford, v. 40, n. 13, p. 2381-2386, Nov. 2002.

HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, Dec. 2009.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. **Chemical Reviews**, Washington, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, Sept. 2006.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Key world energy statistic**.

Disponível em:

<[http://www.iea.org/publications/free\\_new\\_desc.asp?pubs\\_ID=1199](http://www.iea.org/publications/free_new_desc.asp?pubs_ID=1199)>. Acesso em: 16 nov. 2011.

INTERNATIONAL UNION PURE APPLIED CHEMISTRY. **Handbook**.

Disponível em: <<http://www.iupac.org/>>. Acesso em: 16 nov. 2011.

JACOBSON, K. et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, Amsterdam, v. 85, n. 1/2, p. 86-91, Dec. 2008.

JANAUN, J.; ELLIS, N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel.

**Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 14, n. 4, p. 1312-1320, May 2010.

JUANG, R. S.; WU, F. C.; TSENG, R. L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 201, n. 1/3, p. 191-199, Mar. 2002.

KNOTHE, G. et al. **Manual do biodiesel**. São Paulo: E. Blucher, 2006. 340 p.

KOLASINSKI, K. W. **Surface science: foundations of catalysis and nanoscience**. 2<sup>nd</sup> ed. Chichester: J. Wiley, 2008. 486 p.

KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K. Waste cooking oil: an economical source for biodiesel: a review. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 9, p. 2901-2913, Mar. 2006.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. **Biotechnology Advances**, New York, v. 28, n. 4, p. 500-518, Apr. 2010.

LAOSIRIPOJANA, N. et al. Synthesis of methyl esters from relevant palm products in near-critical methanol with modified-zirconia catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 21, p. 8416-8423, Nov. 2010.

LEE, J. S.; SAKA, S. Biodiesel production by heterogeneous catalysts and supercritical technologies. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 19, p. 7191-7200, Oct. 2010.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X.; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, London, v. 87, n. 4, p. 1083-1095, Apr. 2010.

LÓPEZ, D. E. et al. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 339, n. 1, p. 76-83, Apr. 2008.

LOTERO, E. et al. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 44, n. 14, p. 5353-5363, 2005.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review 1. **Bioresource Technology**, Essex, v. 70, n. 1, p. 1-15, 1999.

MAGALHÃES, B. **O café na história, no folclore e nas belas-artes**. 2. ed. São Paulo: Nacional, 1939. 297 p.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 11, n. 6, p. 1300-1311, Aug. 2007.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. Oxford: Elsevier, 2006. 243 p.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of solids**. Oxford: University of Oxford, 1994. 3973 p.

MDIC-ALICE WEB. **Alice Web 2**. Disponível em:  
<<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 1 set. 2011.

MEHER, L.; VIDYASAGAR, D.; NAIK, S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 10, n. 3, p. 248-268, June 2006.

MEKHEMER, G. A. H.; ISMAIL, H. M. Structure analysis of phosphated zirconia catalysts using XRD and nitrogen adsorption methods. **Science**, New York, v. 164, n. 2, p. 227-235, May 2000.

MONGKOLBOVORNKIJ, P. et al. Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO<sub>2</sub> (with WO<sub>3</sub>-, SO<sub>4</sub> -and TiO<sub>2</sub>-): effects of co-solvent adding and water removal. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 11, p. 1510-1516, Nov. 2010.

MORENO-CASTILLA, C. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, Elmsford, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 2010. 141 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NADKARNI, S. V. et al. Synthesis of bis (indolyl) methanes catalyzed by surface modified zirconia. **Catalysis Communications**, New York, v. 9, n. 8, p. 1728-1733, Aug. 2008.

NEWCOMBE, G.; DIXON, D. **Interface science and technology**. New York: Elsevier, 2006. 155 p.

PARIDA, K. M.; PATTNAYAK, P. K. Studies on PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/ZrO<sub>2</sub> I: effect of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> on textural and acidic properties of ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 182, p. 381-387, Apr. 1996.

PATIL, P. D.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and nonedible vegetable oils. **Fuel**, London, v. 88, n. 7, p. 1302-1306, 2009.

PATTNAYAK, P. K.; PARIDA, K. M. Studies on PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/ZrO<sub>2</sub> II: effect of phosphate concentration and activation temperature on the catalytic properties of zirconia. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 226, p. 340-345, Apr. 2000.

PEREIRA, M. F. R.; SOARES, S. F.; FIGUEIREDO, L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Carbon**, Elmsford, v. 41, n. 4, p. 811-821, Mar. 2003.

PETCHMALA, A. et al. Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near and super-critical methanol with SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Fuel**, London, v. 89, n. 9, p. 2387-2392, Sept. 2010.

POUSA, G. P. A. G. **Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para produção de biodiesel.** 2007. 54 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

PRADO, R. G. **Produção de carvão ativado a partir do resíduo da candeia *Eremanthus erythropappus*: uso como suporte do catalisador  $H_3PMO_{12}O_{40}$  em reações de esterificação.** 2010. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

PROENÇA, M. S. F. **Preparação de carvões activados a partir de biomassa e de matrizes zeolíticas.** 2011. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2011.

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso.** 2008. 88 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

ROSSET, I. G. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação.** 2011. 152 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SCHUCHARDT, U. et al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, set./out. 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELIA, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B. Development of biodiesel: current scenario. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 13, n. 6, p. 1646-1651, June 2009.

SHU, Q. et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with  $La^{3+}$ . **Catalysis Communications**, New York, v. 8, n. 12, p. 2159-2165, Dec. 2007.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, New York, v. 14, n. 1, p. 200-216, 2010.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**. 2001. 136 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 768-775, maio/jun. 2009.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 8, p. 2068-2071, dez. 2007.

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 utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

WANG, Y. et al. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 252, n. 1/2, p. 107-112, June 2006.

ZABETI, M.; WAN-DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 6, p. 770-777, June 2009.

## CAPÍTULO 2

### **Produção de carvão ativado a partir do defeito PVA (preto, verde e ardido) do café**

#### **RESUMO**

O café se destaca como uma importante commodity para a economia brasileira. No entanto, a presença de grãos defeituosos, conhecidos como defeito PVA, prejudica a qualidade e a valorização do produto nacional. A produção de carvão ativado a partir do defeito PVA do café se mostra como uma maneira viável de agregar valor a este material, que se apresenta como um resíduo da agroindústria. Neste trabalho, realizou-se a produção de carvão ativado a partir do defeito PVA (preto, verde e ardido) do café, utilizando como ativantes  $K_2CO_3$  e  $H_3PO_4$ . Os carvões produzidos foram caracterizados e testados na adsorção do corante azul de metileno. Resultados da análise elementar e de espectroscopia na região do infravermelho do precursor (defeito PVA) e dos carvões ativados mostram a modificação do material precursor após a pirólise, o que indica a formação do carvão. A caracterização dos grupos superficiais dos carvões por titulação de Boehm indicou que o carvão ativado com  $H_3PO_4$  (CA  $H_3PO_4$ ) apresenta caráter ácido e a análise da área superficial do carvão ativado com  $K_2CO_3$  (CA  $K_2CO_3$ ) mostra que este possui alta área superficial ( $569 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Os testes de adsorção da molécula modelo azul de metileno revelaram alta capacidade de adsorção desta molécula pelo CA  $K_2CO_3$  ( $312,5 \text{ mg g}^{-1}$ ), sendo esta maior que a apresentada pelo CA  $H_3PO_4$  ( $47,62 \text{ mg g}^{-1}$ ) e pelo carvão comercial ( $217,4 \text{ mg g}^{-1}$ ) utilizado para fins de comparação.

Palavras-chave: Defeito PVA de café. Carvão ativado. Adsorção.

## ABSTRACT

Coffee stands as an important commodity to Brazilian economy, however the presence of defective grains, known as PVA coffee defect, affect the coffee quality and appreciation. The production of activated carbon from PVA defect is a feasible way to add value to an agroindustry waste. In this work was carried out the production of activated carbon from PVA defect (black, green and sour), using  $K_2CO_3$  and  $H_3PO_4$  as activating agents. The produced carbons were characterized and tested in the adsorption of methylene blue. The elementary analysis and infrared spectroscopy of the carbons have showed modifications on the PVA defect after the pyrolysis, stating the production of activated carbon. The Boehm titrations have indicated that the carbon activated with  $H_3PO_4$  (CA  $H_3PO_4$ ) has acid character. The carbon activated with  $K_2CO_3$  (CA  $K_2CO_3$ ) showed the higher surface area ( $569 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). At the adsorption tests, the CA  $K_2CO_3$  revealed to be more efficient in the removal of methylene blue ( $312.5 \text{ mg g}^{-1}$ ), while the CA  $H_3PO_4$  has showed an adsorption capacity of  $47.62 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Keywords: Coffee bean defect. Activated carbon. Adsorption.

## 1 INTRODUÇÃO

O café é largamente produzido em todo o mundo. Registros da safra 2010/2011 mostram que a produção mundial de café, nesta safra, foi de aproximadamente 133 milhões de sacas. Nos últimos anos, o Brasil vem se destacando como o maior produtor mundial de café, sendo a região Sul de Minas a principal responsável por esta produção (ANÁLISE..., 2011). Embora traga vantagens econômicas, o grande volume de grãos de café produzidos no país apresenta a desvantagem de gerar grande quantidade de resíduos, como cascas e grãos defeituosos de café, conhecidos como defeito PVA (preto, verde e ardido).

Grãos defeituosos de café compreendem aproximadamente 20% da produção total. Estes defeitos são provenientes da forma de colheita utilizada principalmente no Brasil, como a colheita mecânica ou por derriça (BANDEIRA et al., 2009). Devido à sua grande produção, o defeito PVA de café, assim como os outros resíduos da agroindústria, são, muitas vezes, utilizados na geração de energia por queima em caldeiras ou, ainda, descartados de forma inadequada no ambiente. No entanto, o processo de queima gera, entre outros gases, grande quantidade de CO<sub>2</sub>, o que contribui para a poluição ambiental. Estima-se que na combustão de 1000 g de grãos de café sejam gerados 538 g de CO<sub>2</sub> (HIRATA et al., 2002).

A busca pelo desenvolvimento de novos produtos com valor agregado a partir de resíduos agroindustriais, como o defeito PVA de café, se mostra uma prática vantajosa já que colabora para a diminuição da poluição ambiental, bem como para a valorização dos produtos derivados da agroindústria e, conseqüentemente, para o crescimento econômico do país. Resíduos agroindustriais, por serem materiais lignocelulósicos, se apresentam como bons precursores para a produção de carvão ativado.

Carvões ativados são materiais carbonáceos, que exibem estrutura porosa e área superficial elevada. Dentre as diversas aplicações para os carvões ativados, destaca-se a utilização deste material como suporte para catalisadores e na adsorção de gases e poluentes orgânicos. No contexto atual, em que a poluição ambiental tem se tornado um problema cada vez mais sério, nota-se a necessidade de pesquisas em torno da obtenção de carvões ativados com alto poder de adsorção, e que sejam produzidos a partir de matéria-prima de baixo custo.

Diante do exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de empregar a fração de defeito PVA do café na produção de carvões ativados utilizando diferentes ativantes e utilizar o carvão obtido na adsorção do corante azul de metileno. Desse modo, pretende-se contribuir para uma destinação mais adequada de um resíduo agroindustrial, produzindo um material adsorvente que possa ser empregado em processos de descontaminação ambiental.

## **2 MATERIAL E METODOS**

### **2.1 Amostragem**

As frações de defeito PVA de café utilizadas na produção dos carvões ativados foram gentilmente cedidas pela Cooperativa dos Cafeicultores da Zona de Três Pontas (COCATREL), em Três Pontas, MG.

As frações PVA do café foram homogeneizadas, secas a 100 °C e trituradas em um moinho de bola.

### **2.2 Processo de ativação e preparação do carvão ativado**

Após a secagem e moagem, o material precursor (frações PVA de café) foi ativado com  $K_2CO_3$  e  $H_3PO_4$ .

#### **2.2.1 Carvão ativado com $K_2CO_3$**

O material precursor foi ativado com  $K_2CO_3$  na proporção de 1:1 (m/m). Para isso, quantidades equivalentes de material precursor e agente ativante foram colocadas em contato em 100 mL de água e a mistura foi aquecida a 80 °C, sob agitação, até a secagem do material e a consequente incorporação do agente ativante na matriz carbonácea. Após impregnação, o material foi deixado em estufa, a 110 °C, por 24 horas. Após este tempo, o material impregnado foi submetido a um tratamento térmico em um forno tubular sob atmosfera inerte de  $N_2$ , com fluxo de  $150 \text{ mL min}^{-1}$  e rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , desde a temperatura de 20 °C até 800 °C, permanecendo por 2 horas nesta temperatura.

Após a carbonização do material, o carvão ativado com  $K_2CO_3$  foi lavado com água destilada, sob agitação, à temperatura de 80 °C por 1 hora,

seguido de lavagem com água destilada à temperatura ambiente até a neutralização do pH da água de lavagem. O carvão ativado resultante foi seco em estufa, a 60 °C, por 24 horas (CASTRO, 2009; HAYASHI et al., 2002).

### **2.2.2 Carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

Para a ativação das frações PVA do café com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, quantidade equivalente em massa 1:1 de PVA e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> foram deixadas em contato em solução, sob aquecimento (80°C) e agitação até a secagem do material. Após impregnação, o material foi colocado em estufa, a 110 °C, por 24 horas. O material impregnado foi, então, submetido a um tratamento térmico em um forno tubular sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, com fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup> e rampa de temperatura de 10 °C min<sup>-1</sup>, desde a temperatura de 25 °C até 750 °C, permanecendo por 2 horas nesta temperatura.

Após a carbonização, o carvão ativado foi lavado com uma solução 1:1 de NaOH/H<sub>2</sub>O para a desobstrução dos poros. Em seguida, o material foi lavado com água destilada até a neutralização do pH da água de lavagem. O carvão ativado resultante foi seco em estufa, a 60 °C, por 24 horas (RAMOS, 2008; REFFAS et al., 2010).

## **2.3 Caracterização dos carvões ativados**

### **2.3.1 Análise elementar (CHNSO)**

As amostras de carvão ativado e defeito PVA de café foram analisadas quanto aos teores de C, H, N, S, em um aparelho Flash EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras.

### **2.3.2 Análise termogravimétrica (ATG)**

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de monitorar o perfil de estabilidade térmica dos materiais após a ativação. Para isso, foi utilizado um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH, em que as amostras foram aquecidas de 10 °C a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético.

### **2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A análise da morfologia dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um aparelho LEO EVO 40XVP. Para preparo da amostra, esta foi colocada sobre a superfície do suporte de alumínio coberta com fita de carbono dupla face. A amostra foi, então, coberta com uma fina camada de ouro em um evaporador Balzers SCD 050. As análises foram realizadas no Departamento de Entomologia da Universidade Federal de Lavras.

### **2.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os materiais foram analisados, por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 acumulações. As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

### 2.3.5 Determinação dos grupos ácidos por titulação de Boehm

A determinação dos grupos ácidos foi realizada segundo o conhecido método de Boehm. Este método fornece informação qualitativa e quantitativa sobre a superfície do carvão. No entanto, as informações sobre os grupos ácidos são limitadas a compostos, tais como fenóis, lactonas e ácidos carboxílicos.

Para a realização do método, três amostras contendo 0,5 g de cada carvão ativado (CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) foram pesadas e cada uma delas foi colocada em erlenmeyers de 250 mL, juntamente com 20 mL de uma solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de hidróxido de sódio, bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio. O sistema foi deixado sob agitação, à temperatura ambiente, por 24 horas. Após esse tempo, a mistura foi filtrada e retirada uma alíquota de 10 mL da solução filtrada. A esta alíquota foram adicionados 20 mL de HCl (0,05 mol L<sup>-1</sup>). Para retirada de CO<sub>2</sub> possivelmente presente na solução, as alíquotas acidificadas foram expostas a fluxo de N<sub>2</sub>, em sistema fechado, por 2 horas e, então, realizaram-se as titulações das soluções com NaOH (0,05 mol L<sup>-1</sup>) em um titulador automático 888 Titrande da Metrohm (GOERTZEN et al., 2010).

A quantidade de grupos superficiais presentes na superfície dos materiais foi calculada segunda a Equação 1:

$$n_{\text{csf}} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{B}}} [\text{B}] V_{\text{B}} - ([\text{HCl}] V_{\text{HCl}} - [\text{NaOH}] V_{\text{NaOH}}) \frac{V_{\text{B}}}{V_{\text{a}}} \quad \text{Equação 1}$$

sendo

$n_{\text{csf}}$  = número de mols dos grupos superficiais presentes na superfície do carvão ativado, que reagiu com a base na etapa inicial;

$[\text{B}]$ ,  $V_{\text{B}}$  e  $n_{\text{B}}$  = concentração molar, volume e número de mols da base adicionada ao carvão inicialmente;

$[\text{HCl}]$ ,  $V_{\text{HCl}}$  e  $n_{\text{HCl}}$  = concentração molar, volume e número de mols do HCl adicionado à alíquota filtrada da amostra original;

$[\text{NaOH}]$  e  $V_{\text{NaOH}}$  = concentração molar e volume do NaOH usado na titulação;

$V_a$  = alíquota retirada de  $V_B$ .

### **2.3.6 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  $\text{N}_2$  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.

### **2.4 Teste de adsorção de azul de metileno**

Os ensaios de adsorção na fase líquida foram realizados utilizando-se como adsorbato o corante azul de metileno (AM). Para os testes, 10 mg dos carvões foram colocados em contato com 10 ml de soluções de AM em várias concentrações (10, 25, 50, 100, 250 e 500  $\text{mg L}^{-1}$ ) e mantidas sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente (25 °C). A análise foi realizada em espectrofotômetro de UV-Visível (Shimadzu UV-1800), no comprimento de onda de 665 nm. O mesmo procedimento foi realizado com o carvão ativado comercial da marca Merck e com o precursor PVA, a fim de comparar as adsorções máximas.

A quantidade de material adsorvido por unidade de massa do adsorvente  $q_{\text{eq}}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) foi calculada utilizando-se a Equação 2.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq}) V}{m} \quad \text{Equação 2}$$

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

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção do carvão ativado, os dados foram ajustados segundo o modelo de Langmuir. A equação linearizada (Equação 3) é dada por:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \quad \text{Equação 3}$$

em que  $C_{eq}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) representa a concentração do adsorbato no equilíbrio;  $q_{eq}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) representa a capacidade máxima de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente;  $q_m$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) capacidade máxima de adsorção e  $b$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) constante de Langmuir,  $b$  e  $q_m$  podem ser determinadas por meio do gráfico de  $C_{eq}/q_{eq}$  versus  $C_{eq}$  (MCBRIDE, 1994).

#### 2.4.1 Estudo da cinética de adsorção de AM

O estudo foi realizado para a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção. Neste experimento, 10 mg dos carvões, juntamente com 10 mL de solução de AM (10, 50 e 100 ppm), foram mantidos em contato por diferentes tempos (30 minutos, 1, 2, 4, 6, 12, 18 e 24 horas) e a concentração de AM restante, não adsorvido, foi determinada por espectrofotometria UV-Visível em comprimento de onda de 665 nm.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização dos carvões ativados produzidos a partir dos defeitos PVA do café

##### 3.1.1 Análise elementar (CHNSO)

A composição do material precursor e dos carvões ativados produzidos a partir deste é mostrada na Tabela 1. A análise elementar fornece informações importantes sobre a pirólise dos materiais.

Tabela 1 Composição dos materiais

<b>Materiais</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>S (%)</b>	<b>O* (%)</b>	<b>C/H</b>
Defeito PVA	44,57	5,69	2,51	0,13	47,11	7,83
CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	68,76	2,01	1,29	0,18	27,77	34,21
CA H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	65,29	2,47	2,37	0,27	29,61	26,43

\*Obtido por diferença

A estrutura física de um carvão ativado após o processo de pirólise consiste de átomos de carbono e hidrogênio formando anéis aromáticos, com a presença de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre, formando grupos superficiais que determinam as características químicas do carvão, como, por exemplo, a acidez ou a basicidade. A composição do carvão ativado varia de acordo com o material ativante utilizado. De modo geral, grupos contendo oxigênio são os mais comuns (BANDOSZ, 2006).

Os resultados obtidos mostram que o material precursor apresentou um aumento no teor de carbono e a respectiva diminuição dos teores de oxigênio e hidrogênio após a pirólise deste material. O aumento do teor de carbono e a diminuição do teor de oxigênio e hidrogênio após o processo de pirólise e ativação ocorrem devido à liberação de compostos voláteis,  $H_2O$ ,  $CO$  e  $CO_2$ . O aumento da relação C/H indica um aumento no grau de aromaticidade (grafitização) após o processo de carbonização do material.

O carvão CA  $K_2CO_3$  apresentou o maior teor de carbono e o menor teor de heteroátomos (28% de O). Esta característica faz com que este material seja, provavelmente, o menos ácido (BENADJEMIA et al., 2011).

### **3.1.2 Análise termogravimétrica (ATG)**

As análises dos materiais é mostrada no Gráfico 1. Esta técnica permitiu a avaliação da estabilidade térmica, bem como do teor de cinzas dos carvões ativados e do seu material precursor (defeito PVA de café).

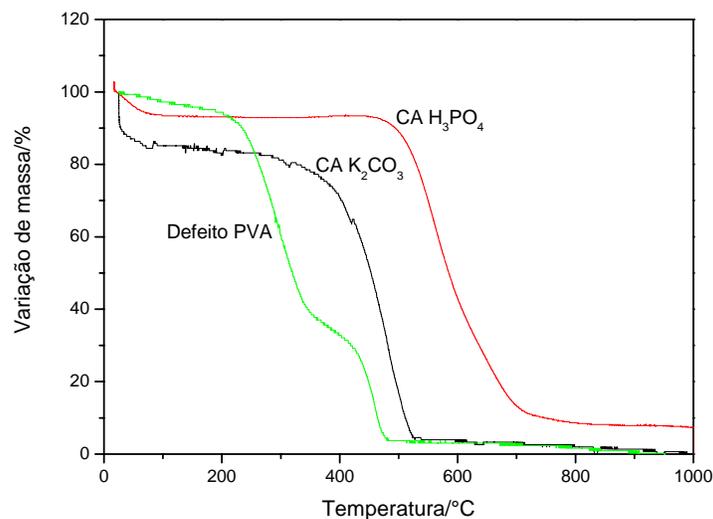


Gráfico 1 Análise termogravimétrica dos carvões ativados CA  $H_3PO_4$ , CA  $K_2CO_3$  e do defeito PVA do café

O material precursor (defeito PVA) apresenta três regiões de perda de massa. A primeira ocorre em baixas temperaturas (próximas a 100 °C), devido à perda de água de hidratação do material. A segunda região apresenta uma expressiva perda de massa (em torno de 60%), que compreende temperaturas entre 200 °C e 350 °C. Esta perda de massa é relativa à carbonização primária do material, etapa em que ocorre a eliminação dos componentes mais voláteis. Na região entre 350 °C e 480°C, ocorre a terceira perda de massa e é relativa à carbonização do material. Em temperaturas acima de 480 °C o material está quase totalmente carbonizado (97%); a massa resultante (3%) é relativa a materiais inorgânicos que formam cinzas ao serem submetidos a aquecimento (REFFAS et al., 2010).

Após a pirólise e a obtenção dos carvões ativados, observa-se uma mudança no perfil de variação de massa dos materiais. Os carvões ativados

exibem uma perda de massa inicial (em torno de 100 °C) de 7% e 16% para CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, respectivamente, referente à perda de água adsorvida. Uma perda de massa significativa (cerca de 80%) ocorre para o CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em temperaturas após 500 °C e, para o CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, após 350 °C, e é relativa à combustão do material. Os resultados da perda de massa indicam uma boa estabilidade térmica para o CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Ainda pela análise térmica dos carvões ativados, é possível observar uma massa residual após 700°C que sugere a formação de cinzas pela calcinação em ar de materiais inorgânicos presentes nos carvões. A presença de cinzas pode afetar as características químicas e adsorptivas do carvão ativado e, portanto, a produção de materiais com baixo teor de cinzas é desejável. Os teores de cinzas encontrados foram de 4% e 10% para CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectivamente.

### **3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura é importante na análise da morfologia de carvões após o processo de ativação. A morfologia do precursor, defeitos PVA do café, foi analisada por Ramos (2008), que observou uma estrutura fibrosa característica de materiais lignocelulósicos.

Os carvões ativados CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresentaram morfologia semelhante, com a presença de poros. A função dos poros que podem ser visualizados pela técnica de microscopia eletrônica de varredura não está diretamente ligada à adsorção, mas, sim, ao transporte das moléculas até a superfície dos microporos (BANDOSZ, 2006).

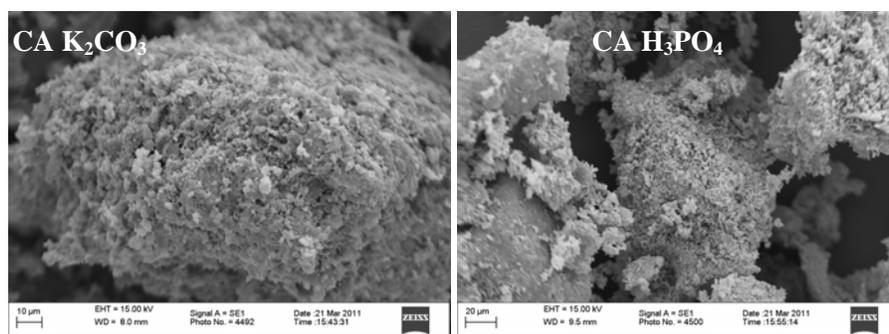


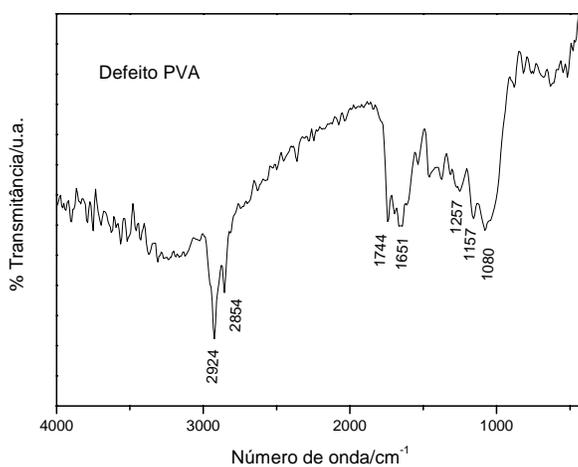
Figura 1 Micrografias dos carvões ativados CA  $K_2CO_3$  e CA  $H_3PO_4$

### 3.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

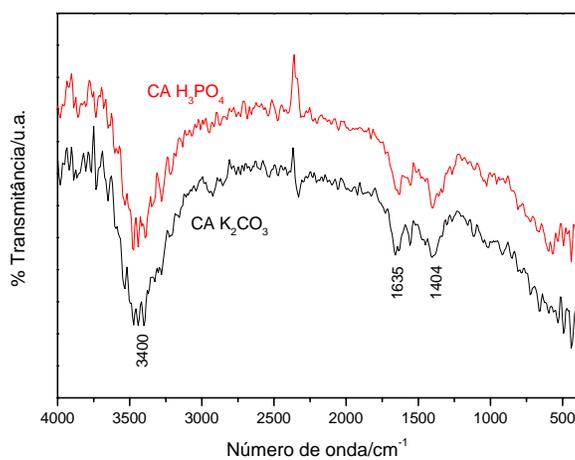
No Gráfico 2 observam-se os espectros FTIR do defeito PVA de café e dos carvões CA  $K_2CO_3$  e CA  $H_3PO_4$ . No espectro FTIR do material precursor é possível observar bandas situadas nas regiões de  $2.924$  e  $2.854\text{ cm}^{-1}$  referentes a deformações axiais de ligações C-H de metilas e metilenos. As bandas observadas em  $1.744$  e  $1.651\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a deformações axiais da ligação C = O. Deformações axiais de éteres e cetonas são observadas nas bandas situadas na região de  $1.080$  a  $1.257\text{ cm}^{-1}$ ; a região entre  $900$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  apresenta bandas características de compostos aromáticos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Mudanças significativas são observadas nos espectros dos carvões ativados; nota-se o desaparecimento de algumas bandas presentes no material precursor relativas a compostos liberados no processo de ativação, evidenciando a pirólise do material. Conseqüentemente, novas bandas são observadas. Observa-se o surgimento de uma banda em  $3.400\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento vibracional OH de grupos fenólicos, carboxílicos, álcoois ou da água (BENADJEMIA et al., 2011). A banda observada em  $1.635\text{ cm}^{-1}$  refere-se aos estiramentos simétricos C=O de grupos carboxílicos. Adicionalmente, bandas características de carvões ativados são observadas em  $1.404\text{ cm}^{-1}$ ,

referente à deformação axial C-C de anéis aromáticos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006; VARGAS et al., 2011).



(a)



(b)

Gráfico 2 Espectro FTIR do defeito PVA (a) e dos carvões CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b)

### 3.1.5 Determinação dos grupos ácidos por titulação de Boehm

O método de Boehm envolve a neutralização seletiva dos grupos ácidos da superfície de um carvão ativado utilizando bases de forças diferentes. De acordo com Boehm (2002), a quantidade dos vários tipos de grupos ácidos é calculada a partir da consideração de que NaOH neutraliza os grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos e NaHCO<sub>3</sub> neutraliza apenas os grupos carboxílicos. Assim, é possível obter a concentração de cada grupo, realizando a diferença entre os resultados da titulação de cada base.

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados encontrados na titulação para a determinação da concentração, em mmol g<sup>-1</sup>, dos grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados.

Tabela 2 Concentração dos grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

<b>Grupos superficiais</b>	<b>Grupos carboxílicos (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupos fenólicos (mmol g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupos lactônicos (mmol g<sup>-1</sup>)</b>
CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,000	0,459	0,000
CA H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,528	0,828	0,391

Pelos resultados apresentados na Tabela 2 percebe-se que o CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> apresenta uma maior concentração de grupos superficiais ácidos que o CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, o que evidencia o caráter ácido deste material.

Os grupos ácidos presentes na superfície de um carvão ativado, por serem grupos oxigenados, estão relacionados diretamente com a quantidade de oxigênio presente no material. Desse modo, os resultados encontrados na

titulação se apresentam em concordância com os resultados da composição elementar dos carvões ativados, já que o CA  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresentou maior concentração de grupos oxigenados.

O carvão CA  $\text{K}_2\text{CO}_3$  não apresentou resultados para grupos carboxílicos e lactônicos na titulação de Boehm. No entanto, a ausência destes grupos pode ser resultado da baixa sensibilidade da técnica de titulação e da padronização dos reagentes, já que os resultados encontrados são da ordem de mmol. Desse modo, o material também pode apresentar grupos lactônicos e carboxílicos em baixas concentrações.

### **3.1.6 Área superficial BET**

Ramos (2008) realizou estudos da caracterização do carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  produzido a partir dos defeitos PVA de café, utilizando os mesmos parâmetros de calcinação empregados neste trabalho. Nos estudos da área superficial e estrutura dos poros do material CA  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi encontrada uma área de  $173 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , sendo este material essencialmente microporoso. A baixa área superficial encontrada para este material foi atribuída a possíveis fatores, como não desobstrução dos poros, presença do ácido ainda remanescente na superfície do material ou colapso da estrutura porosa.

O estudo da estrutura dos poros do carvão ativado CA  $\text{K}_2\text{CO}_3$  foi realizado por meio da adsorção física de  $\text{N}_2$ . A isoterma de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  do material é apresentada no Gráfico 3.

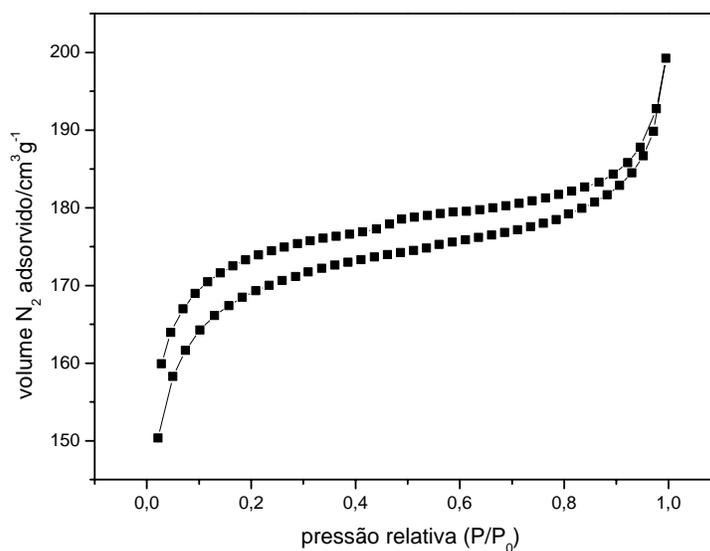


Gráfico 3 Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o carvão CA  $K_2CO_3$

O carvão ativado com  $K_2CO_3$  apresentou área BET de  $569 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Este resultado é vantajoso se comparado à suposta área do CA  $H_3PO_4$  (em torno de  $170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Dados da literatura mostram que carvões ativados com  $K_2CO_3$  apresentam alta área superficial. Andinata, Wan-Daud e Aroua (2007) produziram carvões ativados a partir de endocarpo de palma. Os carvões foram ativados com  $K_2CO_3$ , variando-se a concentração de ativante, a temperatura e o tempo de calcinação. Os resultados apresentados pelos autores indicam que o carvão ativado em proporção 1:1 e calcinado, a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 2 horas, apresentou maior área superficial ( $1.170 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Apesar de a área superficial do CA  $K_2CO_3$  se apresentar menor que a de alguns carvões referenciados na literatura que foram produzidos utilizando o

mesmo agente ativante, a ativação de defeitos PVA com  $K_2CO_3$  se apresenta satisfatória quando se compara a outros materiais produzidos pelo mesmo precursor. Trabalhos anteriores mostram que carvões produzidos a partir de defeitos PVA do café, ativados com  $ZnCl_2$ , apresentam área superficial de, aproximadamente,  $573 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , resultado bem aproximado ao encontrado para o CA  $K_2CO_3$  (RAMOS, 2008).

Pelo gráfico de distribuição do volume de poros (Gráfico 4), pode-se observar que o carvão ativado CA  $K_2CO_3$  é essencialmente microporoso, ou seja, apresenta um maior volume de poros com diâmetro menor que  $20 \text{ \AA}$ . A presença majoritária de microporos pode ser observada também pela isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$ , que apresenta característica de materiais microporosos, como elevada adsorção de  $N_2$  à baixa pressão e pouca variação da quantidade de  $N_2$  adsorvido com o aumento da pressão relativa (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

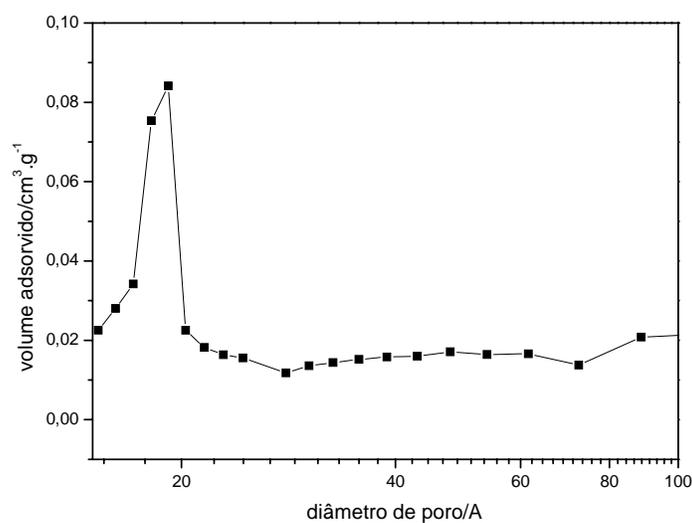


Gráfico 4 Distribuição do volume de poros para o CA  $K_2CO_3$

### 3.2 Teste de adsorção

Os testes de adsorção foram realizados utilizando-se o composto azul de metileno. O azul de metileno é uma molécula modelo de corantes orgânicos empregada como adsorbato em fase líquida. A adsorção de azul de metileno mostra a capacidade do carvão ativado em ser utilizado na descontaminação ambiental e, principalmente, em adsorver moléculas catiônicas. A estrutura da molécula de azul de metileno está representada na Figura 2.

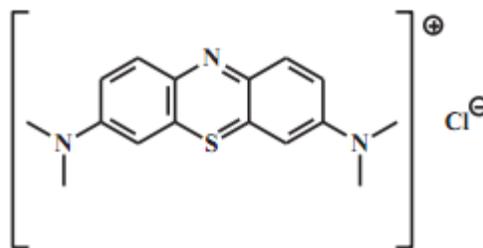


Figura 2 Representação estrutural da molécula de azul de metileno

As isotermas de adsorção dos carvões ativados, mostradas no Gráfico 5, correlacionam a quantidade de azul de metileno adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $q_{eq}$ ) com a concentração de azul de metileno remanescente no equilíbrio da adsorção ( $C_{eq}$ ).

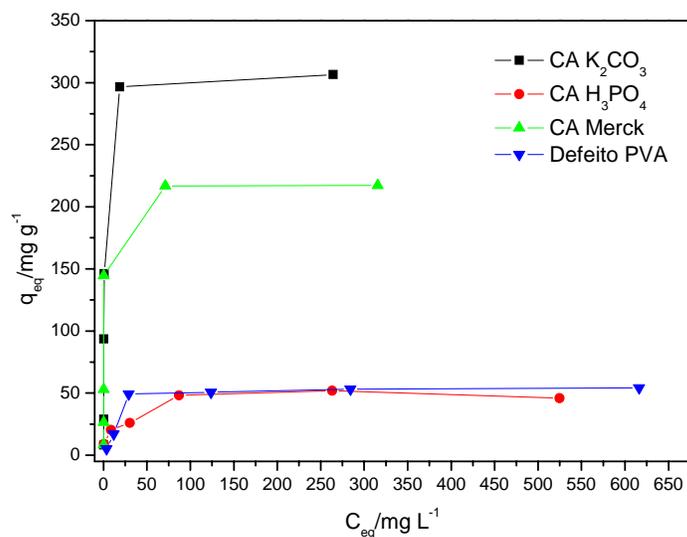


Gráfico 5 Isotermas de adsorção de azul de metileno

Pelas isotermas de adsorção é possível observar que o CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresenta alta capacidade de adsorção do corante azul de metileno (312,5 mg g<sup>-1</sup>) sendo esta maior que os valores apresentados para o carvão comercial CA Merck (217,4 mg g<sup>-1</sup>) e o CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (47,62 mg g<sup>-1</sup>). A molécula de azul de metileno apresenta dimensões de 0,7 x 1,6 nm. Desse modo, esta molécula pode ser adsorvida em materiais tanto meso como microporosos (SIMONCIC; ARMBRUSTER, 2005). Pela análise de diâmetro dos poros do CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pode-se notar que este apresenta poros essencialmente na região em torno de 2 nm. Assim, a alta capacidade de adsorção do CA K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pode ser atribuída ao tamanho de poros, bem como às características químicas deste material.

Era esperado que a forte presença de grupos ácidos na superfície do CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> influenciasse positivamente a adsorção de corantes de caráter básico, como o azul de metileno (PEREIRA; SOARES; FIGUEIREDO, 2003). No

entanto, foi observada baixa capacidade de adsorção do azul de metileno pelo carvão CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Este fenômeno pode ter sido provocado por outros fatores, como baixa área superficial ou poros com diâmetros pequenos.

Apesar de o CA H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> não se apresentar como um bom adsorvente, este material pode ser utilizado como suporte na produção de catalisadores, já que apresenta característica ácida e sua área superficial é semelhante às áreas superficiais de vários suportes utilizados na catálise.

Para a determinação da capacidade máxima de adsorção de cada material foram realizados ajustes das isotermas de adsorção, segundo o modelo de Langmuir. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 Parâmetros de Langmuir para a adsorção de azul de metileno.

<b>Materiais</b>	<b>q<sub>m</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	<b>b (L mg<sup>-1</sup>)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
CA K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	312,5	0,203	0,996
CA H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	47,62	0,162	0,993
CA Merck	217,4	0,470	0,999
Defeito PVA	66,66	0,027	0,993

q<sub>m</sub> = quantidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>); b = constante de Langmuir (L mg<sup>-1</sup>); R<sup>2</sup> = coeficiente de correlação

A partir dos dados de quantidade máxima de adsorção obtidos pelo modelo de Langmuir, é importante ressaltar que o carvão ativado com K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> apresentou, consideravelmente, maior capacidade de adsorção que seu precursor, os defeitos PVA de café. Este fato mostra a relevância de se produzir carvão ativado a partir de defeitos de café, utilizando K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como ativante. Do mesmo modo, os resultados de adsorção de azul de metileno mostram a possibilidade de

utilização do carvão CA  $K_2CO_3$  em processos de descontaminação ambiental e, também, como suporte para catalisadores.

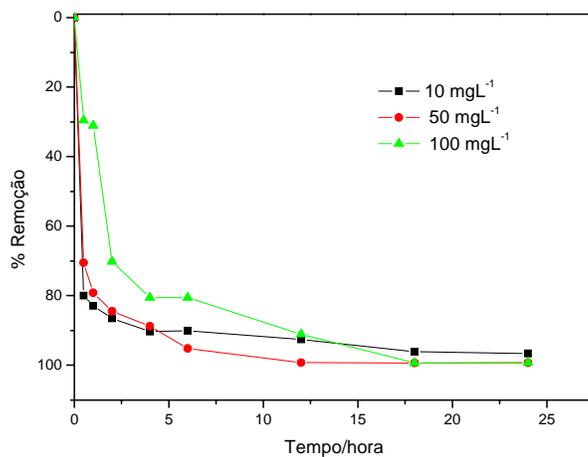
### 3.2.1 Estudo da cinética de adsorção de azul de metileno

O estudo da cinética de adsorção de azul de metileno envolve a avaliação da variação da acumulação do adsorbato, azul de metileno, na fase sólida ( $q_{eq}$ ), em função do tempo de contato com o adsorvente, carvão ativado. Os resultados encontrados para este estudo encontram-se no Gráfico 6.

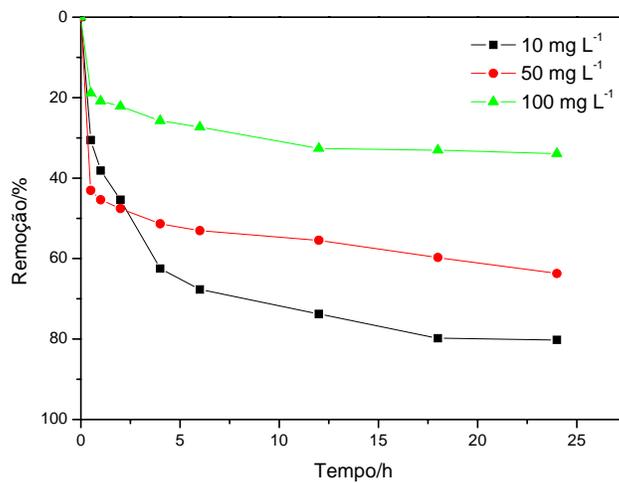
Observa-se que, inicialmente, o processo de adsorção nos dois carvões estudados é rápido, fato que pode estar relacionado à maior quantidade de sítios de adsorção disponíveis na superfície do carvão ativado.

O tempo de equilíbrio da adsorção de azul de metileno no CA  $K_2CO_3$  se apresentou diferente para cada concentração de adsorbato utilizada. O equilíbrio foi atingido em 4 horas, quando se utilizou concentração de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e, para as concentrações de 50 e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , atingiu-se o equilíbrio em 6 e 18 horas, respectivamente. Observou-se também que o CA  $K_2CO_3$  foi capaz de promover remoção de quase 100% do adsorbato, para todas as concentrações de azul de metileno utilizadas.

A adsorção de azul de metileno no carvão ativado CA  $H_3PO_4$  atingiu o equilíbrio em, aproximadamente, 12 horas, para todas as concentrações de adsorbato utilizada. Testes de adsorção mostraram que o CA  $H_3PO_4$  apresenta baixa capacidade de remoção do corante azul de metileno, no entanto, este material foi capaz de alcançar 80%, 60% e 30% de remoção do azul de metileno,  $10 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente.



(a)



(b)

Gráfico 6 Cinética de adsorção do corante azul de metileno (nas concentrações de 10, 50 e 100  $mg L^{-1}$ ) pelos carvões ativados CA  $K_2CO_3$  (a) e CA  $H_3PO_4$  (b)

## CONCLUSÕES

A utilização de defeitos PVA de café para a produção de carvão ativado se apresentou bastante promissora. Análises de caracterização do material obtido pela ativação e carbonização deste precursor comprovaram a formação de carvões ativados.

A ativação dos defeitos PVA utilizando o agente ativante  $K_2CO_3$  resultou em um carvão ativado com elevada capacidade de adsorção do corante azul de metileno.

A produção de carvão ativado com  $H_3PO_4$  resultou em um material com baixa capacidade de adsorção de azul de metileno. No entanto, este carvão apresentou caráter ácido devido à presença de grupos ácidos em sua superfície, o que também é uma característica desejável, já que este material pode ser utilizado em processos catalíticos que exijam catalisadores ácidos, como por exemplo, reações de esterificação.

Sendo assim, neste trabalho apresentou-se a viabilidade da produção de carvão ativado a partir de defeitos PVA do café, resultando em materiais com potencial para adsorver compostos orgânicos em meio aquoso e com características favoráveis à preparação de catalisadores.

## REFERÊNCIAS

ADINATA, D.; WAN-DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with  $K_2CO_3$ . **Bioresource Technology**, Essex, v. 98, n. 1, p. 145-149, Jan. 2007.

ANÁLISE de mercado. Disponível em:  
<<http://www.revistacafeicultura.com.br/index.php?tipo=ler&mat=40894>>.  
Acesso em: 6 dez. 2011.

BANDEIRA, R. C. C. et al. Composição volátil dos defeitos intrínsecos do café por CG/EM-headspace. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 2, p. 309-314, fev. 2009.

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

BENADJEMIA, M. et al. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 6, p. 1203-1212, June 2011.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. **Carbon**, Elmsford, v. 40, n. 2, p. 145-149, Feb. 2002.

CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso**. 2009. 92 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

GOERTZEN, S. L. et al. Standardization of the Boehm titration: part I,  $CO_2$  expulsion and endpoint determination. **Carbon**, Elmsford, v. 48, n. 4, p. 1252-1261, Apr. 2010.

HAYASHI, J. et al. Synthesizing activated carbons from resins by chemical activation with  $K_2CO_3$ . **Carbon**, Elmsford, v. 40, n. 15, p. 2747-2752, Dec. 2002.

HIRATA, M. et al. Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 254, n. 1, p. 17-22, Oct. 2002.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of solids**. Oxford: University of Oxford, 1994. 3993 p.

PEREIRA, M. F. R.; SOARES, S. F.; FIGUEIREDO, L. Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. **Carbon**, Elmsford, v. 41, n. 4, p. 811-821, Mar. 2003.

RAMOS, P. H. **Preparação e aplicação de compósitos de carvão ativado e óxido de ferro, preparados a partir do defeito PVA do café na remoção de poluentes no meio aquoso**. 2008. 88 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

REFFAS, A. et al. Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 175, n. 3, p. 779-788, Mar. 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006. 490 p.

SIMONCIC, P.; ARMBRUSTER, T. Cationic methylene blue incorporated into zeolite mordenite-Na: a single crystal X-ray study. **Microporous and Mesoporous Materials**, Amsterdam, v. 81, n. 1/3, p. 87-95, June 2005.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 808-818, nov./dez. 2001.

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. 178-84, Jan. 2011.

## CAPÍTULO 3

### **Produção de catalisadores à base de carvão ativado fosfatado e zircônia fosfatada e utilização em reações de esterificação do ácido oleico**

#### **RESUMO**

Catalisadores ácidos sólidos têm sido amplamente estudados para aplicação na produção de biodiesel por meio de reações de esterificação e transesterificação. Por meio destes catalisadores é possível obter ésteres a partir de óleos de baixo valor comercial e com alto teor de ácidos graxos livres e impurezas, sem a formação de sabão. Neste trabalho foram produzidos catalisadores à base de carvão ativado fosfatado e zircônia fosfatada. Os catalisadores foram preparados por meio da fosfatação do carvão ativado CA  $K_2CO_3$  utilizando  $PBr_3$  e impregnação deste material modificado e do CA  $H_3PO_4$  com  $Zr(OH)_2$ , utilizando razões molares Zr:P de 1:10 e 1:1. Produziu-se também zircônia fosfatada por dois métodos, utilizando  $H_3PO_4$  ou  $PBr_3$ . Os catalisadores foram caracterizados por EDS, análises térmicas (TG), FTIR, difratometria de raios X e acidez. Após as caracterizações, os materiais foram testados em reações de esterificação do ácido oleico com metanol à temperatura de 70 °C e 100 °C, por 10 horas. Os resultados obtidos mostraram que alguns catalisadores apresentaram alta acidez, o que resultou em uma alta conversão do ácido oleico a oleato de metila. Os catalisadores também foram testados quanto à possibilidade de reutilização em novas reações. No entanto, a maioria deles apresentou desativação após a primeira utilização, devido, provavelmente, à perda de grupos fosfatos.

Palavras-chave: Catalisadores ácidos heterogêneos. Carvão ativado fosfatado. Zircônia fosfatada. Esterificação.

## ABSTRACT

Solid acid catalysts have been widely studied for application in biodiesel production by means of esterification and transesterification reactions. Using these catalysts, it is possible to obtain esters from low commercial value oils that have high content of free fatty acids and impurities. At this work catalysts based on phosphate activated carbon and phosphated zirconia was produced. The catalysts were prepared by the modification of activated carbon with  $\text{PBr}_3$  and impregnation with  $\text{Zr}(\text{OH})_2$ , using molar ratio  $\text{Zr}:\text{P}$  of 1:10 or 1:1. The phosphate zirconia was produced by two methods, using  $\text{H}_3\text{PO}_4$  or  $\text{PBr}_3$ . The catalysts were characterized by scanning electron microscopy - energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS), thermogravimetric analysis (ATG), infrared spectroscopy (FTIR), X-rays diffractometry (XRD) and acidity tests. After the characterization, the materials were tested in esterification reactions of oleic acid with methanol using temperature of 70 and 100°C for 10h. The results showed that some catalysts have high acid property, which led to a high conversion of the oleic acid to methyl oleate. The catalysts were also tested in reuse tests, but most of them have deactivated after the first utilization, due to phosphate groups lost.

Keywords: Heterogeneous acid catalysts. Phosphated carbon. Phosphated zirconia. Esterification.

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, observa-se uma busca crescente por produtos ambientalmente corretos e a valorização de estudos em torno da chamada “química verde”. Matérias-primas renováveis, como óleos e gorduras, recebem destaque no âmbito industrial, por oferecerem grande aplicabilidade industrial e não agredirem o ambiente.

A busca por energias renováveis tem impulsionado pesquisas relacionadas à produção de biodiesel. No entanto, a produção deste combustível ainda é limitada, pois exige a utilização de óleos puros, tornando o processo oneroso. A procura por melhorias no processo de produção do biodiesel aponta para a necessidade de desenvolvimento de catalisadores sólidos que apresentem alta atividade e estabilidade.

A produção de biodiesel é realizada, convencionalmente, por meio de reações de transesterificação do óleo vegetal com metanol ou etanol, na presença de um catalisador básico. No entanto, a utilização de catálise básica é limitada a óleos com baixo teor de acidez. Caso contrário, ocorrerá a formação de sabão, consumindo parte do catalisador. Neste contexto, a utilização de catalisadores ácidos na produção de biodiesel se apresenta como uma alternativa viável, tornando possível a produção de biodiesel utilizando óleos mais baratos, com maior teor de acidez, como o óleo de palma que é muito produzido no Brasil.

Em observância às necessidades ambientais, catalisadores sólidos ácidos têm sido intensamente estudados. Catalisadores sólidos ácidos apresentam vantagens sobre os ácidos minerais por serem menos corrosivos, facilmente separáveis do meio reacional e reutilizáveis.

Desse modo, esse trabalho foi realizado com o objetivo de produzir catalisadores à base de carvão ativado fosfatado e zircônia fosfatada e utilizar esses catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico.

## **2 MATERIAL E METODOS**

### **2.1 Produção dos catalisadores**

#### **2.1.1 Produção da zircônia fosfatada**

Para a produção da zircônia fosfatada, foi obtido, inicialmente, o hidróxido de zircônio ( $Zr(OH)_4$ ), a partir da precipitação do  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  com hidróxido de amônio em pH 8,5. O  $Zr(OH)_4$  resultante foi lavado com água destilada até a remoção total dos sais de cloreto (verificou-se a ausência dos sais pela adição de uma solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $AgNO_3$ ). Após essa etapa, o material foi seco, por 24 horas, a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A produção das zircônias fosfatadas (PZr) foi realizada utilizando-se duas fontes de fósforo diferentes: o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e o tribrometo de fósforo ( $PBr_3$ ).

Para fins de comparação, um óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) foi também caracterizado e testado nas reações catalíticas. Este material foi produzido segundo a metodologia proposta por Chuah e Jaenicke (1997).

##### **2.1.1.1 Produção da zircônia fosfatada utilizando $H_3PO_4$**

Para a síntese da zircônia fosfatada, o hidróxido de zircônio  $Zr(OH)_4$  foi submetido a um tratamento com  $H_3PO_4$  ( $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). Para isso,  $0,5 \text{ g}$  de  $Zr(OH)_4$  foi deixado em contato com  $5 \text{ mL}$  de  $H_3PO_4$  sob agitação por 5 horas, a solução foi, então, evaporada, a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , sob constante agitação. Após esta etapa, o material foi calcinado, a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 5 horas (NADKARNI et al., 2008). Este material foi denominado PZr.

### **2.1.1.2 Produção da zircônia fosfatada utilizando $\text{PBr}_3$**

Como um processo alternativo à produção de zircônia fosfatada, utilizou-se o tribrometo de fósforo como agente fosfatante para a produção do material denominado  $\text{PZr}(\text{PBr}_3)$ . Neste método, a zircônia fosfatada foi produzida utilizando hidróxido de zircônio  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  e tribrometo de fósforo ( $\text{PBr}_3$ ) em quantidades equimolares. A reação entre  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  e  $\text{PBr}_3$  ocorreu em meio de acetonitrila em sistema de refluxo, por 2 horas. Após este tempo, o material resultante foi filtrado e calcinado, a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 5 horas.

### **2.1.2 Produção de zircônia fosfatada suportada em carvão ativado com $\text{H}_3\text{PO}_4$**

O carvão ativado com  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (CA  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), caracterizado no capítulo 2, foi utilizado como um precursor para a produção de zircônia fosfatada (PZr). Na síntese do catalisador, o  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  foi impregnado em solução aquosa na superfície do carvão ativado. A taxa de impregnação do  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  foi de 100% e 10% em relação à quantidade de fósforo presente no carvão ativado (6,31% - dado obtido pela análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, EDS). Após a impregnação, o material foi seco em estufa, a  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , por 24 horas e calcinado, a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , por 5 horas. Os catalisadores produzidos a partir da impregnação de 100% ou 10% de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  foram denominados CAP-Zr100 ou CAP-Zr10, respectivamente.

### **2.1.3 Modificação do carvão ativado com $\text{PBr}_3$**

Foi realizada a modificação da superfície do carvão ativado com o reagente  $\text{PBr}_3$  a fim de se incorporar grupos fosfatos. O preparo do material foi

realizado a partir da reação de 1 g do carvão ativado CA  $K_2CO_3$ , caracterizado no capítulo 2, com 1 mL de  $PBr_3$  em sistema de refluxo na presença de acetonitrila. O sistema reacional foi mantido, por 2 horas, após atingir a temperatura de refluxo. O material foi, então, lavado com acetonitrila e água até pH neutro e seco, a 110 °C, por 24 horas. Este material foi denominado CA/ $PBr_3$ .

Para verificar a influência da calcinação no material, realizou-se a calcinação do CA/ $PBr_3$ , a 300 °C, por 1 hora, resultando no material CA/ $PBr_3$ calc.

Outro material foi produzido a fim de se avaliar a influência do teor de oxigênio presente no carvão ativado na quantidade de fosfatos produzida na superfície do carvão. Para isso, o carvão ativado CA/ $K_2CO_3$  foi deixado em contato com uma solução contendo 10% (em massa) de  $HNO_3$ , por 1 hora, sob agitação constante. Após este tempo, o material foi filtrado e calcinado em forno até atingir 300 °C, com rampa de aquecimento de 10 °C por minuto. O material obtido foi tratado com  $PBr_3$ , seguindo o mesmo procedimento para a obtenção do material CA/ $PBr_3$ . Denominou-se o catalisador obtido de CA- $HNO_3$ / $PBr_3$ .

#### **2.1.4 Produção de zircônia fosfatada suportada no carvão ativado modificado com $PBr_3$**

Neste processo, o material CA/ $PBr_3$  foi impregnado com  $Zr(OH)_4$  em solução aquosa sob agitação e à temperatura de 80 °C. As taxas de impregnação do  $Zr(OH)_4$  foram de 100% e 10% em relação à quantidade de fósforo presente no CA/ $PBr_3$  (8,9% - dado obtido pela análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios X, EDS). Após a impregnação, o material foi seco em estufa, a 100 °C, por 24 horas e calcinado, a 600°C, por 5 horas. Os catalisadores

produzidos a partir da impregnação de 100% ou 10% de  $Zr(OH)_4$  foram denominados CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100 ou CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10, respectivamente.

## **2.2 Caracterização dos catalisadores**

### **2.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)**

As análises de EDS foram realizadas em um equipamento SEM (LEO EVO 40XVP) acoplado com o EDS (analisador de energia de raios X dispersos). As amostras foram preparadas sobre a superfície de um suporte de alumínio coberta com fita de carbono. As amostras que não continham carvão ativado foram cobertas com uma fina camada de carbono. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal de Lavras.

### **2.2.2 Análise termogravimétrica (ATG)**

As análises termogravimétricas foram realizadas a fim de monitorar o perfil de estabilidade térmica dos materiais. Para isso, foi utilizado um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH, no qual as amostras foram aquecidas de 10 °C a 1000°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, sob fluxo de 150 mL min<sup>-1</sup> de ar sintético.

### **2.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Os materiais foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em um aparelho Digilab Excalibur, série FTS 3000, com faixa espectral de 400 a 4.000 cm<sup>-1</sup>, resolução de

4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 acumulações. As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

#### **2.2.4 Difractometria de raios X (XRD)**

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro de raios X da Phillips, com variação angular de  $2\theta$ . As análises foram obtidas à temperatura ambiente, utilizando-se radiação  $K\alpha$  do Co ( $\lambda=1,78897 \text{ \AA}$ ). Utilizou-se velocidade de varredura de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , empregando-se variação angular de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  (ALI; ZAKI, 1999).

#### **2.2.5 Avaliação da acidez**

A fim de verificar a acidez de Brønsted da superfície dos materiais preparados, foram realizadas titulações dos sítios ácidos dos catalisadores produzidos. Para isso, 100 mg de cada material foram deixados em contato com 20 mL de NaOH ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), por 3 horas, sob leve agitação. Após esse período, foram retiradas alíquotas de 10 mL da solução básica. A estas alíquotas foram adicionados 20 mL de HCl ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ). As soluções foram, então, tituladas com NaOH ( $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ), em um titulador automático 888 Titrande da Metrohm. A acidez foi determinada em mmol de  $\text{H}^+$  por grama do material utilizado.

### **2.3 Testes catalíticos**

Os catalisadores produzidos foram avaliados quanto ao seu desempenho em reações de esterificação do ácido oleico com metanol.

As reações foram realizadas em sistema fechado. Para os ensaios, o ácido oleico e o metanol, em uma razão molar 1:50, juntamente com o

catalisador, foram colocados em tubos de vidro lacrados com tampa de rosca e levados a um reator com agitação elíptica e controle de temperatura. As reações foram conduzidas a 70 °C e 100 °C, com agitação de 300 rpm, em intervalos de tempo de 2 a 10 horas. As quantidades utilizadas nos experimentos foram 0,80 mL de ácido oleico, 5 mL de metanol e 10% de catalisador (em relação à massa de ácido oleico).

Em tempos determinados, uma alíquota de 5 µL da mistura reacional foi retirada e diluída em 1 mL de hexano. As análises foram feitas por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID).

### **2.3.1 Reuso dos catalisadores**

Os testes de reuso foram realizados a fim de se avaliar a atividade dos catalisadores ao serem utilizados em novas reações. Realizaram-se estes testes utilizando-se as mesmas condições estabelecidas pelos experimentos com os catalisadores virgens a 100°C. Após a primeira utilização, os produtos formados foram retirados do sistema e os catalisadores foram submetidos a lavagens com metanol e ácido nítrico 0,01 mol L<sup>-1</sup>, finalizando com lavagens com metanol até pH neutro. Após esta etapa, os sólidos foram levados a estufa e secos, a 100 °C, por 12 horas. Para uma nova utilização, os catalisadores foram colocados em contato com novas quantidades de reagentes. Os testes de reuso dos catalisadores foram efetuados para quatro reações consecutivas.

Após os testes de reuso, os catalisadores foram novamente submetidos a processos de lavagens e secos em estufa, a 100 °C, por 12 horas. Os materiais foram, então, caracterizados por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), a fim de se verificar modificações que possam ter ocorrido nos materiais.

### 2.3.2 Síntese do padrão oleato de metila

Para a determinação da quantidade do produto oleato de metila formado após a reação, foi sintetizado um padrão de oleato de metila via catálise ácida homogênea. A representação estrutural do oleato de metila é mostrada na Figura 1.

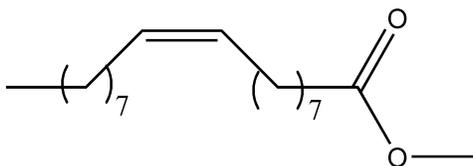


Figura 1 Representação estrutural da molécula de oleato de metila

A reação foi realizada adicionando-se 22,5 mL de ácido oleico, 20 mL de metanol e 2,25 mL de ácido sulfúrico (10% em peso em relação à massa de ácido oleico) a um balão acoplado a um condensador de refluxo, mantendo-se temperatura de refluxo e agitação constante por duas horas (VIEIRA, 2011).

Para separação do éster formado, os produtos obtidos foram transferidos para um funil de separação, juntamente com 20 mL de hexano e agitado. A fase orgânica foi separada, lavada com água destilada até pH neutro e seca com  $\text{MgSO}_4$  anidro. Os sólidos presentes foram separados por filtração e a fase orgânica foi submetida a um sistema de roto-evaporação, à pressão reduzida, para a evaporação do hexano (VIEIRA, 2011).

Com o produto obtido construiu-se uma curva analítica, com as concentrações de 10,00; 5,000; 2,500; 1,250; 0,500; 0,250; 0,125 e 0,055  $\text{mg mL}^{-1}$ . Esta curva foi calculada considerando-se a quantidade máxima (em massa) de oleato de metila que pode ser formada considerando a conversão de 100% do ácido oleico na reação. A partir desta curva analítica foi possível quantificar a conversão do ácido oleico a oleato de metila por meio da área dos picos obtida pela análise por GC-FID.

### 2.3.3 Análises cromatográficas

Os teores de ésteres obtidos após as reações de esterificação foram quantificados por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu CG-2010 com detector de ionização em chama (GC-FID) e coluna capilar SP<sup>TM</sup>-2560 Supelco (100 m x 0,25 mm x 0,2 µm).

As análises por cromatografia seguiram as seguintes condições: temperatura inicial de 140 °C min<sup>-1</sup>, por 5 minutos, seguida de aquecimento até 240 °C, com taxa de aquecimento de 4 °C min<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por 5 minutos. A temperatura do injetor foi de 260 °C e a temperatura do detector FID, 260 °C. Utilizaram-se hélio (1,1 mL min<sup>-1</sup>) como gás de arraste, taxa de Split 1:10 e volume injetado de 1 µL (VIEIRA, 2011).

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Caracterização dos catalisadores**

##### **3.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)**

A análise por energia dispersiva de raios X (EDS) é empregada na quantificação elementar, que relata a existência e a proporção dos elementos presentes em determinadas regiões da amostra, as quais foram escolhidas aleatoriamente.

Inicialmente, a análise por EDS foi realizada nos carvões ativados fosfatados com  $\text{PBr}_3$  e no CA  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Esta análise inicial teve como objetivo a determinação da porcentagem de fósforo presente nos materiais. Após esta análise, o hidróxido de zircônio  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  foi impregnado nos materiais contendo fósforo, em quantidades equivalentes à porcentagem de fósforo encontrada nas análises por EDS.

Uma segunda análise por EDS foi, então, realizada a fim de se determinar a concentração de fósforo e zircônio presente nos materiais sintetizados. No entanto, como a análise é pontual, ou seja, é realizada em apenas um ponto ou uma região da amostra e devido às limitações do aparelho, o teor de zircônia não pode ser medido nos materiais compósitos carvão ativado-zircônia fosfatada, já que pode ter ocorrido uma baixa dispersão da zircônia fosfatada na superfície dos carvões. Os resultados obtidos pelas análises por energia dispersiva de raios X (EDS) são mostrados na Tabela 1.

Pela composição elementar mostrada na Tabela 1, nota-se que a produção de PZr gerou um material com altas concentrações de oxigênio, fósforo e zircônio. No entanto, a produção de zircônia fosfatada utilizando  $\text{PBr}_3$  ( $\text{PZr}(\text{PBr}_3)$ ) gerou um material com baixa concentração de fósforo, comparado

ao material PZr, sendo a composição elementar deste material mais parecida com a do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ).

Os catalisadores CAP, CAP-Zr10 e CAP-Zr100 apresentam alta concentração de fósforo em sua composição, o que pode estar relacionado ao fato de o carvão utilizado ser ativado com ácido fosfórico, fazendo com que haja uma porcentagem residual de fósforo distribuída uniformemente por todo o material.

Dentre os catalisadores fosfatados com  $PBr_3$ , os materiais CA/ $PBr_3$  e CA- $HNO_3$ / $PBr_3$  apresentaram maiores teores de fósforo, indicando uma maior concentração de grupos fosfatos na superfície destes materiais. Com a calcinação do CA/ $PBr_3$ , nota-se uma diminuição nos teores de fósforo e oxigênio, o que indica que houve perda de grupos fosfatos durante a calcinação.

Tabela 1 Teor (%) dos elementos O, P e Zr presentes nos materiais

<b>Materiais</b>	<b>% O</b>	<b>% P</b>	<b>% Zr</b>
CAP	23,5	7,0	-
CAP-Zr10	17,9	6,6	-
CAP-Zr100	18,1	5,5	-
CA/ $PBr_3$	22,9	8,9	-
CA/ $PBr_3$ calc	18,2	3,3	-
CA/ $PBr_3$ -Zr10	15,4	3,5	-
CA/ $PBr_3$ -Zr100	16,9	1,8	-
CA- $HNO_3$ / $PBr_3$	21,1	7,0	-
PZr	40,0	20,2	39,2
PZr( $PBr_3$ )	31,3	7,3	59,0
$ZrO_2$	30,6	-	54,3

Nos materiais produzidos pela impregnação de  $Zr(OH)_4$  em carvões ativados fosfatados (CAP-Zr10, CAP-Zr100, CA/ $PBr_3$ -Zr10, CA/ $PBr_3$ -Zr100), nota-se uma diminuição do teor de fósforo e aumento do teor de oxigênio após a impregnação dos íons zircônio. Observa-se também um menor teor de fósforo

nos materiais impregnados com maior concentração de zircônio, o que mostra a influência da concentração de Zr impregnado no material.

Apesar de não ser possível a quantificação do elemento zircônio impregnado na superfície dos carvões ativados, a presença de núcleos pesados nas micrografias dos materiais analisados (Figura, 2) pode indicar a presença do elemento zircônio, bem como de grupos fosfatos no material. No entanto, devido à baixa aproximação alcançada pelo aparelho, não foi possível identificar os grupos separadamente.

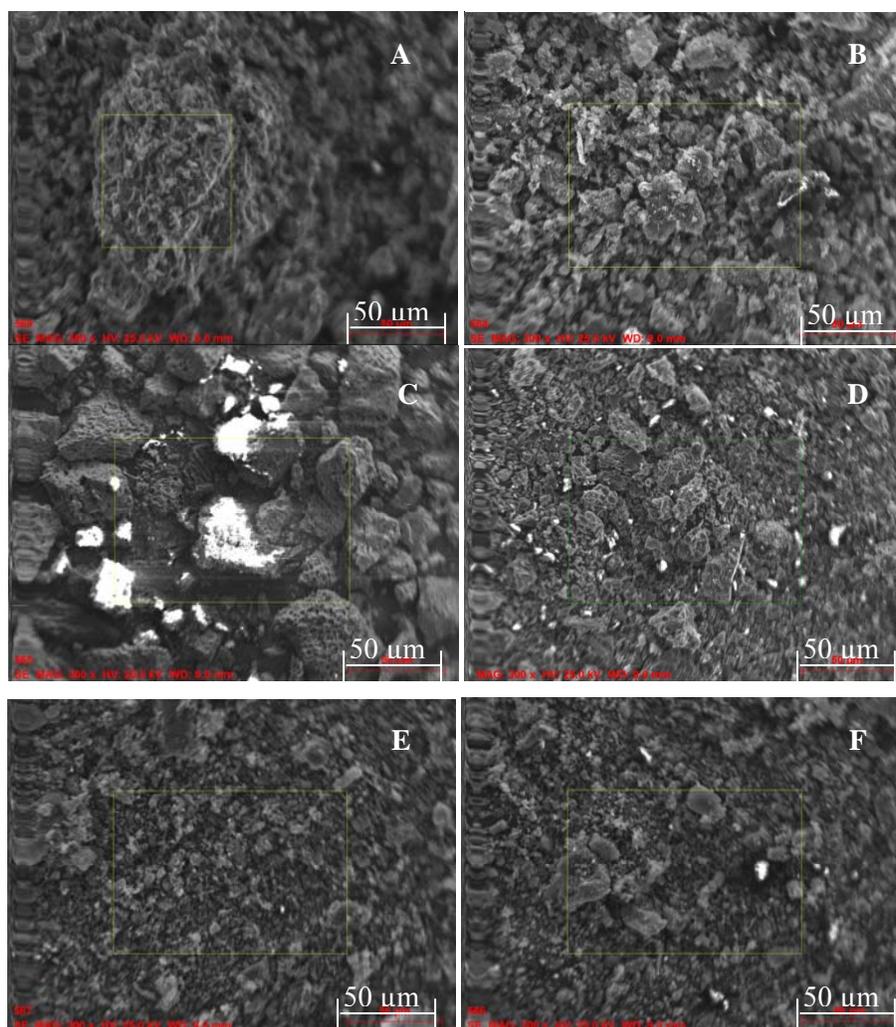


Figura 2 Micrografias do elétron secundário dos materiais: CAP (a), CA/PBr<sub>3</sub> (b), CAP-Zr10 (c), CAP-Zr100 (d), CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10 (e), CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100 (f)

### 3.1.2 Análise termogravimétrica (ATG)

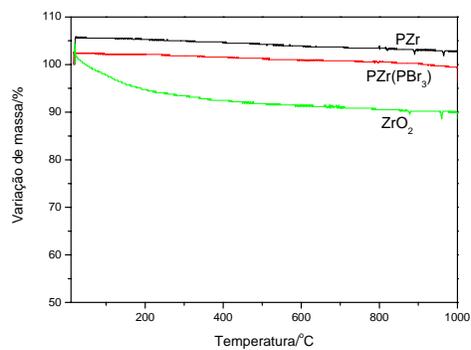
O estudo da estabilidade térmica dos catalisadores foi realizado por meio de análises termogravimétricas. Os termogramas dos catalisadores são mostrados no Gráfico 1.

Os catalisadores apresentados no Gráfico 1 (a) mostraram estabilidade até a temperatura utilizada na análise, 1000 °C. Este comportamento também foi observado em outros trabalhos encontrados na literatura. Mekhemer e Ismail (2000) observaram uma perda de massa de apenas 7% na análise termogravimétrica da zircônia fosfatada utilizando temperatura até 1000 °C.

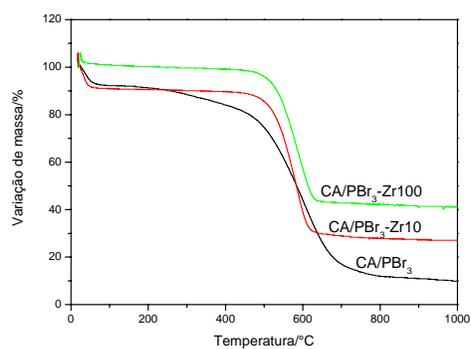
Pela comparação dos termogramas obtidos pela análise do CA/PBr<sub>3</sub> e os catalisadores derivados deste material, CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10 e CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100 (Gráfico 1 (b)), é possível supor a formação de zircônia fosfatada. Os materiais impregnados com zircônia apresentaram maior estabilidade com perda de massa a temperaturas próximas a 500 °C, enquanto o CA/PBr<sub>3</sub> apresenta maior perda de massa, próximo a 400 °C. Esta maior estabilidade pode estar associada à presença de zircônia fosfatada que atua na proteção do carvão ativado, impedindo sua degradação.

Além disso, os materiais CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10 e CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100 apresentaram perda de massa totais de, aproximadamente, 72% e 57%, respectivamente, ambas menores que a perda de massa apresentada pelo CA/PBr<sub>3</sub> (89%). A massa resultante após a carbonização do material é formada por compostos inorgânicos. Sendo assim, esta menor perda de massa apresentada pelos materiais contendo zircônia fosfatada é um indicativo de sua presença no material.

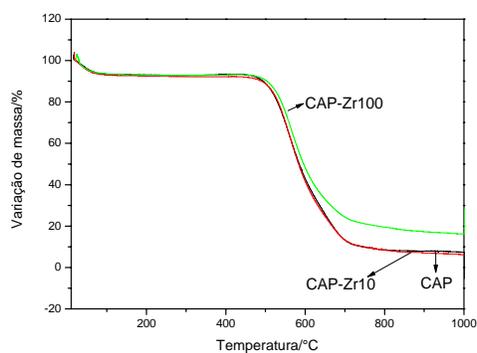
Pelo Gráfico 1 (c) observa-se que o perfil termogravimétrico dos materiais CAP e CAP-Zr10 não apresentou diferenças significativas. Isso pode ser resultante do baixo teor de Zr(OH)<sub>4</sub> impregnado no carvão ativado. O CAP-Zr100 apresentou menor perda de massa, comparado ao CAP e CAP-Zr10, o que pode ser resultante de uma maior teor de zircônia fosfatada presente neste material.



(a)



(b)



(c)

Gráfico 1 Análise termogravimétrica dos materiais: PZr, PZr(PBr<sub>3</sub>) e ZrO<sub>2</sub> (a); CA/PBr<sub>3</sub>, CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10 e CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100 (b); CAP, CAP-Zr10 e CAP-Zr100

### 3.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A formação de zircônia fosfatada foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (Gráfico 2). Para fins de comparação, realizaram-se análises de espectroscopia FTIR do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ).

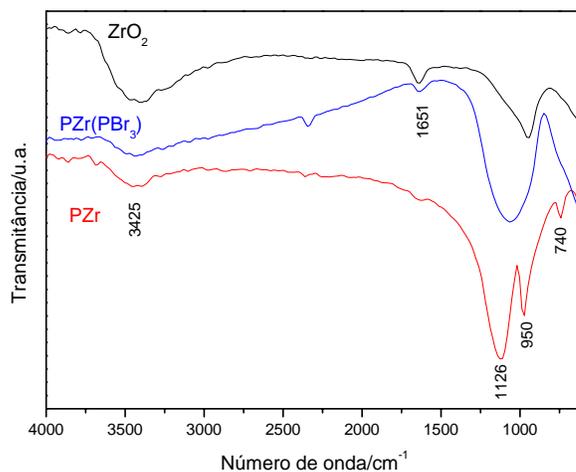


Gráfico 2 Espectro FTIR do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) e das zircônias fosfatadas PZr e  $PZr(PBr_3)$

No espectro do  $ZrO_2$  é possível observar a presença uma banda larga na região de  $3.425\text{ cm}^{-1}$ , relativa à hidratação da amostra, e outra banda em  $1.651\text{ cm}^{-1}$  relativa à presença de moléculas de água coordenadas ao material. Os picos encontrados em regiões abaixo de  $950\text{ cm}^{-1}$  são característicos da presença de ligações Zr-O (ALI; ZAKI, 1999; NADKARNI et al., 2008).

Os espectros dos materiais PZr e  $PZr(PBr_3)$  apresentam mudanças significativas em relação ao espectro do óxido de zircônio. Essas mudanças estão relacionadas, principalmente, ao aparecimento de uma banda intensa em

$1.126\text{cm}^{-1}$  relativa a ligações P-O (ALI; ZAKI, 1999; NADKARNI et al., 2008). O aparecimento desta banda é um indicativo da produção de zircônia fosfatada.

A espectroscopia na região do infravermelho consiste de uma técnica que permite inferir sobre a presença de grupos funcionais na superfície de sólidos. No entanto, a utilização desta técnica na análise alguns materiais como os carvões ativados, nem sempre é conclusiva. A presença de estruturas eletrônicas de grafeno faz com que os materiais carbonosos apresentem uma absorção muito intensa nas regiões correspondentes ao visível e ao infravermelho. Essa absorção intensa, aliada à sobreposição de bandas, pode dificultar a identificação de bandas referentes a grupos de superfície característicos dessas regiões do espectro (FIGUEIREDO et al., 1999). Desse modo, não foi possível realizar as análises dos catalisadores suportados em carvão ativado.

#### **3.1.4 Difratomia de raios X (XRD)**

As análises por difratometria de raios X foram realizadas a fim de se caracterizar a formação de zircônia fosfatada, bem como a forma cristalina em que ela se encontra. A zircônia fosfatada, por ser derivada do óxido de zircônio, é conhecida por apresentar estrutura polimórfica, sendo mais conhecidas as estruturas monoclinica, tetragonal e cúbica. A presença majoritária de uma determinada estrutura cristalina é determinada pela técnica de preparo do material; os reagentes utilizados e a temperatura de calcinação são os fatores mais determinantes na estrutura do material (ALI; ZAKI, 1999, 2002).

Os difratogramas das zircônias fosfatadas (PZr) e dos materiais compostos de PZr suportado em carvões ativados estão presentes nos Gráficos 3, 4 e 5.

O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) se apresenta como um material cristalino, com difrações em  $2\theta = 35$  e  $58^\circ$ , relativas à estrutura tetragonal da zircônia (ALI; ZAKI, 1999; MEKHEMER, 1998; MEKHEMER; ISMAIL, 2000). O material  $PZr(PBr_3)$  não apresentou difrações relativas à estrutura da zircônia. Este padrão de difração é característico de sólidos amorfos. No entanto, não é possível concluir que houve a formação de zircônia fosfatada por este método de produção.

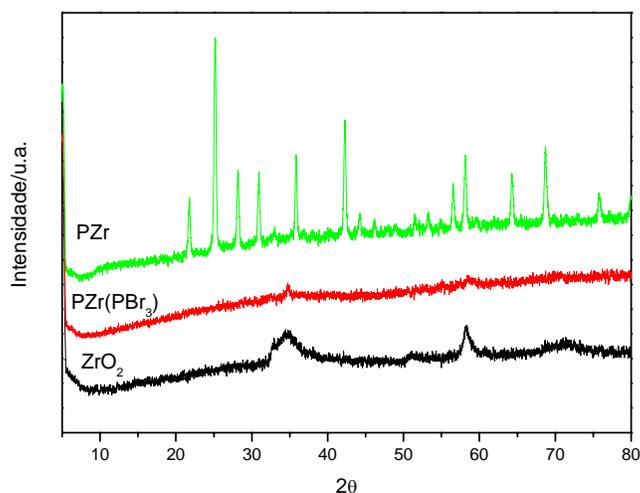


Gráfico 3 Difratoformas de raios X das zircônias fosfatadas: PZr e  $PZr(PBr_3)$  e do óxido de zircônio ( $ZrO_2$ )

A zircônia fosfatada PZr (Gráfico 3) apresentou característica altamente cristalina com estrutura prioritariamente tetragonal ( $2\theta = 35,8; 42,3; 58,2$  e  $68,8^\circ$ ). A estrutura tetragonal apresentou característica marcante no difratograma do  $ZrO_2$ , no entanto, o PZr apresentou mais difrações relativas à zircônia tetragonal e com picos mais intensos, o que pode indicar uma maior estabilização do caráter tetragonal da zircônia quando fosfatada. O difratograma

da PZr apresenta, também, difrações relativas à estrutura monoclinica com um pico mais intenso em  $2\theta = 25,2^\circ$  (ALI; ZAKI, 1999; MEKHEMER, 1998; MEKHEMER; ISMAIL, 2000).

Estudos indicam que a estrutura tetragonal da zircônia é formada quando esta é calcinada a temperaturas acima de  $600^\circ\text{C}$  (ALI; ZAKI, 1999). Esta estrutura apresenta um forte caráter ácido, o que é desejável em algumas reações catalíticas, como a transesterificação e a esterificação. De acordo com Encormier, Wilson e Lee (2003), a estrutura tetragonal da zircônia pode ser estabilizada pela incorporação de íons, como sulfatos ou fosfatos. Este fenômeno foi também estudado por Srinivasan et al. (1995) que sugeriram que a adsorção de oxigênio em sítios deficientes de oxigênio na superfície de óxidos de zircônio pode ser a causa da desestabilização da fase tetragonal e a transição para a fase monoclinica. Sendo assim, tais estudos mostraram que a presença de íons sulfato ou fosfato pode atuar na proteção da superfície do óxido contra a adsorção de oxigênio.

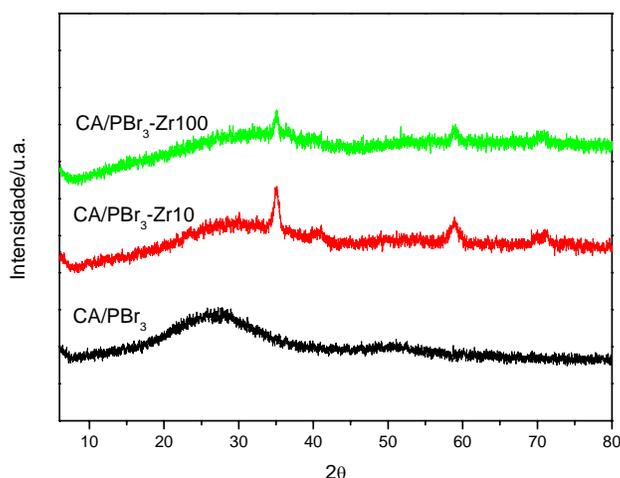


Gráfico 4 Difratoformas de raios X do CA/PBr<sub>3</sub>, CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10 e CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100

Pelos difratogramas representados no Gráfico 4 é possível identificar uma característica amorfa para o material CA/PBr<sub>3</sub>. Esta propriedade já era esperada, já que o carvão ativado é um sólido tipicamente amorfo e a incorporação de PBr<sub>3</sub> não envolve a formação de fase cristalina na superfície do carvão.

Ainda no Gráfico 4, é possível notar que a incorporação de zircônia (ZrO<sub>2</sub>) no CA/PBr<sub>3</sub> resultou em materiais com estrutura cristalina, fato comprovado pela presença de difrações em  $2\theta = 35$  e  $58,2^\circ$ , todas relativas à fase tetragonal. Por este gráfico, é possível supor uma diminuição da cristalinidade com o aumento da quantidade de ZrO<sub>2</sub> impregnado, que pode estar relacionada a uma menor formação de zircônia fosfatada com a adição de grandes quantidades de zircônia. Assim, nem toda a zircônia deve estar incorporando ao fosfato, formando um excesso que pode atrapalhar na formação da cristalinidade.

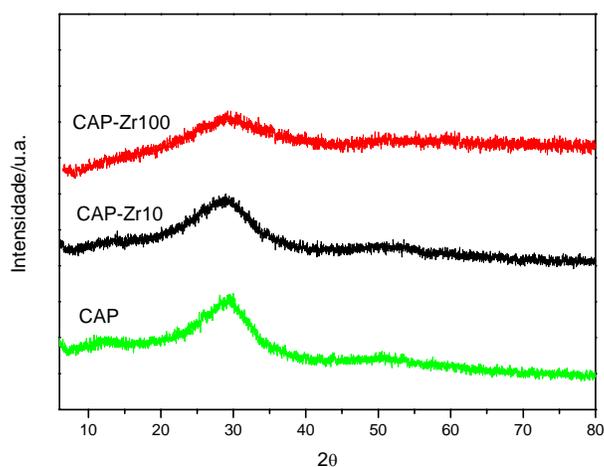


Gráfico 5 Difratogramas de raios X do CAP, CAP-Zr10 e CAP-Zr100

No Gráfico 5 estão representados os difratogramas dos materiais CAP, CAP-Zr10 e CAP-Zr100. Todos eles apresentam características de materiais amorfos.

Apesar de o aparecimento de difrações ser um indicativo da presença de uma estrutura cristalina pela formação de zircônia fosfatada na superfície do carvão ativado, a ausência dessas difrações não pode indicar que não houve a formação do composto desejado, já que a quantidade de zircônia incorporada ao material é bem pequena (em torno de 6%) e, por isso, esta estrutura pode não ser detectada devido a limitações do difratômetro de raios X utilizado.

### 3.1.5 Avaliação da acidez

Os resultados da avaliação da acidez dos catalisadores, em mmol de H<sup>+</sup> por grama de material, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 Valores de acidez dos catalisadores

<b>Materiais</b>	<b>Concentração de H<sup>+</sup>(mmol g<sup>-1</sup>)</b>
ZrO <sub>2</sub>	0,217
PZr	0,479
PZr(PBr <sub>3</sub> )	0,211
CA/PBr <sub>3</sub>	1,131
CA/PBr <sub>3</sub> calc.	0,936
CA-HNO <sub>3</sub> /PBr <sub>3</sub>	1,084
CA/PBr <sub>3</sub> -Zr10	0,358
CA/PBr <sub>3</sub> -Zr100	0,174
CAP	0,572
CAP-Zr10	0,241
CAP-Zr100	0,253

Pelos valores de acidez dos materiais é possível notar uma alta acidez apresentada pela zircônia fosfatada PZr, sendo esta cerca de duas vezes maior que os materiais  $ZrO_2$  e  $PZr(PBr_3)$ , justificando, assim, a viabilidade da produção de zircônia fosfatada pelo método proposto. A maior acidez apresentada pela zircônia fosfatada PZr corrobora os resultados encontrados nas análises por difratometria de raios X, na qual o PZr apresentou mais difrações relativas à fase cristalina tetragonal, que caracteriza a formação de um material ácido.

Dentre todos os materiais analisados, o CA/PBr<sub>3</sub> e o CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub> se destacam por apresentarem maiores valores de acidez, sendo estes bem próximos, o que justificou a utilização somente do CA/PBr<sub>3</sub> na produção dos catalisadores com zircônia fosfatada, já que este material requer menos etapas na sua produção. No entanto, esperava-se que a incorporação de zircônia fosfatada contribuísse com um aumento na acidez do CA/PBr<sub>3</sub>, o que não foi observado, provavelmente pela perda de grupos fosfatos durante as etapas de impregnação do Zr(OH)<sub>4</sub> e calcinação do material impregnado. Foi observada, ainda, uma diminuição da acidez após a calcinação do CA/PBr<sub>3</sub>, a qual também pode ser atribuída à perda de grupos fosfatos durante a calcinação, conforme mostrado pela análise de EDS do material em que se observou perda de 6pp de fosfato.

O carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (CAP) apresentou alta acidez, maior que a apresentada pela PZr. Porém, após a impregnação de Zr(OH)<sub>4</sub>, observa-se uma diminuição considerável na acidez dos materiais CAP-Zr10 e CAP-Zr100, fato que também pode ser atribuído à perda de fosfatos durante as etapas de impregnação e calcinação.

Comparando-se os materiais impregnados com diferentes quantidades de Zr (CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10 e CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100), nota-se que uma menor porcentagem de Zr impregnada resulta em um material com maior acidez. Dentre os diversos fatores que podem influenciar a acidez de um catalisador estão a posição e a

disponibilidade dos sítios ativos. A impregnação de grandes quantidades de Zr pode levar à obstrução dos sítios ativos, fazendo com que os grupos ácidos não estejam disponíveis para a reação. Além disso, a presença de grandes quantidades de sítios ativos pode resultar em agregados e interferir negativamente na atividade do catalisador.

Comparando-se os resultados de acidez com as análises de EDS dos materiais é possível notar que os valores de acidez seguem uma tendência também observada pelos teores de fósforo nos catalisadores produzidos (Tabela, 1). Desse modo, é possível inferir que a acidez dos materiais está relacionada com a presença de grupos fosfatos em sua superfície.

### **3.2 Testes catalíticos**

Após preparo e caracterização dos catalisadores, estes foram testados em reações de esterificação de ácido oleico a oleato de metila. As reações foram conduzidas em sistema fechado sem adição de pressão, considerando-se que o sistema operacional utilizado é capaz de produzir pressão.

Um excesso de metanol foi adicionado, a fim de se garantir um deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação do produto oleato de metila. A razão molar metanol:ácido graxo utilizada em todas as reações foi de 50:1 e a quantidade de catalisadores utilizada foi de 10% em relação à massa de ácido oleico.

É conhecido que o aumento da temperatura e da pressão do meio reacional contribui para uma maior atividade da reação, ou seja, há produção de maior quantidade de produto em menor tempo. Isto ocorre, pois, com a temperatura, também aumenta a probabilidade de colisões das moléculas reagentes e assim, ao se chocarem, as moléculas podem atingir uma energia de ativação que leve à formação dos produtos. Desse modo, a influência da

temperatura reacional foi avaliada utilizando-se duas temperaturas: 70 °C e 100 °C.

Os resultados para a reação de esterificação do ácido oleico a 70 °C são mostrados no Gráfico 6.

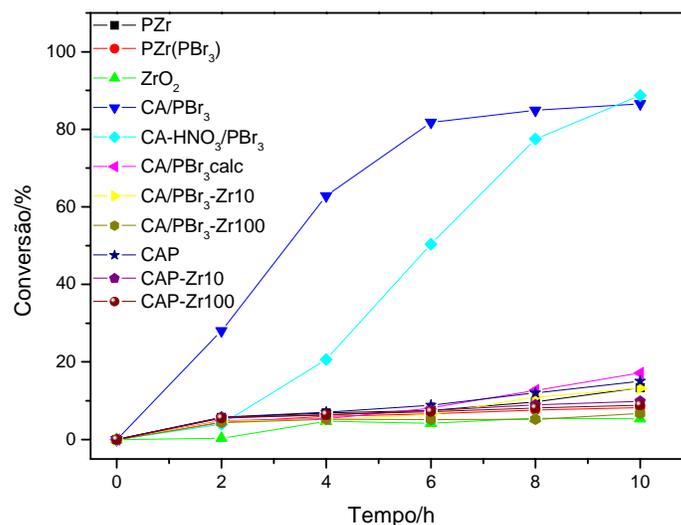


Gráfico 6 Conversão do ácido oleico, reação a 70 °C, com agitação

A partir do gráfico de conversão do ácido oleico versus tempo (Gráfico 6) pode-se notar que somente os catalisadores CA/PBr<sub>3</sub> e CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub> apresentaram alta conversão a oleato de metila, sendo estas de 87% e 89%, respectivamente. Nota-se, ainda, que o CA/PBr<sub>3</sub> alcançou o equilíbrio em 6 horas de reação, porém, a reação utilizando CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub> não atingiu um equilíbrio, sendo esta mais lenta na temperatura utilizada.

Com relação aos outros catalisadores, todos apresentaram baixa conversão do ácido oleico (abaixo de 20%). Os valores de conversão do ácido oleico obtidos na reação a 70 °C estão relacionados aos resultados encontrados

na avaliação da acidez dos materiais, uma vez que os catalisadores CA/PBr<sub>3</sub> e CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub> apresentaram maiores valores da acidez.

Ao realizar testes de esterificação do ácido láurico a laureato de metila utilizando zircônia sulfatada como catalisador, Brum et al. (2011) observaram baixa conversão do ácido a éster utilizando temperatura reacional de 70 °C. No entanto, ao aumentar a temperatura para 100 °C, o rendimento das reações aumentou consideravelmente, alcançando valores próximos a 100% de conversão.

Mongkolbovornkij et al. (2010) também observaram um aumento do rendimento da reação de esterificação de ácidos graxos de óleo de palma com o aumento da temperatura de 60 °C para 90 °C.

Reações de esterificação, por serem endotérmicas, alcançam maiores rendimentos quanto maior for a temperatura. Esta teoria está de acordo com dados da literatura, os quais reportam que reações de esterificação via catálise heterogênea exigem maiores temperaturas.

Desse modo, realizaram-se testes catalíticos dos materiais utilizando-se temperatura reacional de 100°C. Nos Gráficos 7, 8 e 9 são mostrados os resultados obtidos nas reações de esterificação do ácido oleico a 100 °C.

Para analisar a influência apenas da acidez do ácido oleico na conversão a oleato de metila, reações de esterificação foram realizadas nas mesmas condições (a 100 °C), na ausência de catalisador. Apesar do baixo rendimento, foi possível observar a formação de cerca de 16% do oleato de metila. Vieira (2011), ao realizar testes de esterificação do ácido oleico sem a presença de catalisador, também observou a formação de éster e atribuiu este fenômeno à presença de acidez de Brønsted nos ácidos graxos. Este teste também foi realizado, a fim de analisar a influência do catalisador no meio reacional e a contribuição deste no aumento da conversão do ácido oleico a oleato de metila.

Ainda com a finalidade de comparação, realizou-se um teste utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como catalisador (na mesma concentração de  $\text{H}^+$  apresentada pelo catalisador mais ácido). A partir deste teste pode-se verificar a viabilidade de utilização de catalisadores sólidos, mesmo que estes percam atividade após a primeira utilização, por apresentarem maior atividade catalítica que o ácido fosfórico (catalisador homogêneo utilizado em reações de transesterificação e esterificação a alta temperatura).

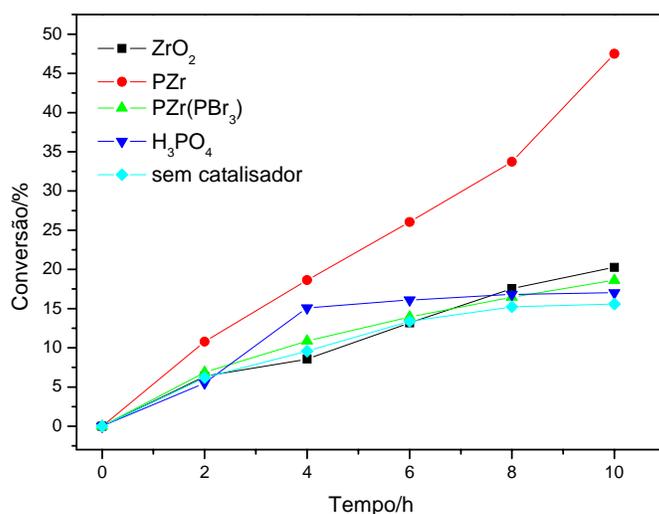


Gráfico 7 Conversão do ácido oleico utilizando os catalisadores  $\text{ZrO}_2$ , PZr,  $\text{PZr}(\text{PBr}_3)$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e sem catalisador. Reação a  $100^\circ\text{C}$

O Gráfico 7 corrobora com os resultados encontrados para a zircônia fosfatada PZr pelas análises de acidez e difratometria de raios X. Nas caracterizações realizadas, o PZr apresentou propriedades ácidas, o que indica um material potencial para aplicação em reações de esterificação. O resultado apresentado no Gráfico 7 comprova que o PZr possui atividade na conversão do ácido oleico a oleato de metila, com um rendimento de 48%.

Apesar de trabalhos encontrados na literatura apresentarem conversões bem mais altas em reações de esterificação utilizando outros catalisadores (BRUM et al., 2011; LAOSIRIPOJANA et al., 2010), a utilização de zircônia fosfatada em reações de esterificação ainda é vantajosa, já que ela apresenta maior taxa de conversão que catalisadores também utilizados em reações de esterificação, como o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e o óxido de zircônio não fosfatado.

A fosfatação do óxido de zircônio levou a um aumento de aproximadamente 30% na porcentagem de conversão, quando comparado com o  $\text{ZrO}_2$  puro. Este aumento na atividade do material fosfatado comprova a estabilização da estrutura cristalina, bem como de grupos químicos, que aumentam a acidez do material.

Para todos os catalisadores é possível observar um aumento na porcentagem de conversão em éster com o aumento do tempo reacional (Gráfico 7), seguido por uma estabilização em 8 horas ( $\text{PZr}(\text{PBr}_3)$  e  $\text{ZrO}_2$ ). No entanto, a zircônia fosfatada  $\text{PZr}$ , apesar de apresentar um aumento do rendimento em ésteres com o tempo de reação, não foi capaz de estabilizar esse rendimento no intervalo de tempo utilizado (10 horas). Desse modo, pode-se prever um alto rendimento em reações utilizando  $\text{PZr}$ , porém, o processo reacional tende a ser mais lento.

O  $\text{PZr}(\text{PBr}_3)$  apresentou baixa conversão do ácido oleico a oleato de metila (cerca de 19%). O baixo resultado apresentado pelo  $\text{PZr}(\text{PBr}_3)$  na reação de esterificação, somado aos resultados de caracterização deste material, revela que o método de síntese não foi apropriado para produzir um material com características ácidas capaz de atuar eficientemente em reações de esterificação.

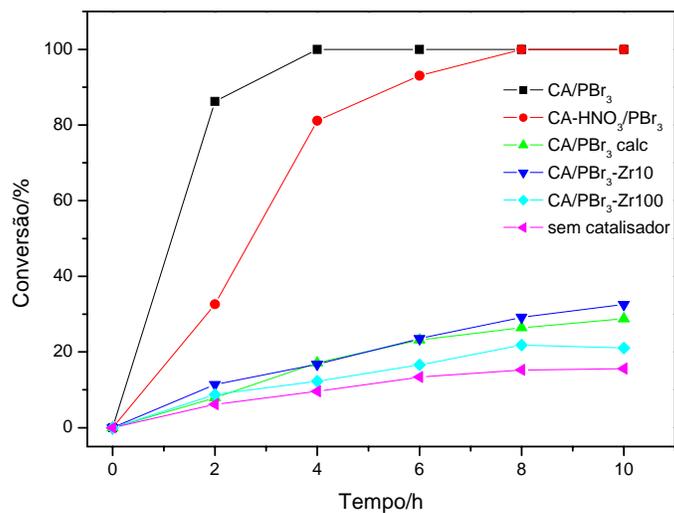


Gráfico 8 Conversão do ácido oleico utilizando os catalisadores CA/PBr<sub>3</sub>, CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub>, CA/PBr<sub>3</sub> calc., CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10, CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100 e sem catalisador. Reação a 100 °C

Como evidenciado na avaliação da acidez e nos testes catalíticos a 70 °C, as esterificações a 100 °C (Gráfico 8) também apresentaram bons resultados para o CA/PBr<sub>3</sub> e CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub>, que foram capazes de converter quase 100% do ácido oleico a oleato de metila. O comportamento dos dois materiais difere apenas na cinética da reação. Enquanto o CA/PBr<sub>3</sub> atinge o equilíbrio da reação em 4 horas, o CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub> leva 8 horas para atingir o equilíbrio da reação. Ao analisar tais resultados, nota-se que o tratamento com HNO<sub>3</sub> não é necessário para aumentar a atividade do material, sendo o CA/PBr<sub>3</sub> um material mais viável para a utilização como catalisador ácido, já que possui processo de produção mais simples e apresenta alta atividade.

Uma conversão de apenas 29% foi apresentada pelo CA/PBr<sub>3</sub> calc. (Gráfico 8). Este resultado não era esperado visto que a avaliação da acidez mostrou que este material possui alta acidez, maior até que o PZr.

Os materiais CA/PBr<sub>3</sub>-Zr10 e CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100 também exibiram baixa atividade na esterificação do ácido oleico (32% e 18%, respectivamente), fato que foi atribuído à perda de grupos fosfatos durante os processos de impregnação e calcinação. Por comparação entre os materiais, é possível notar que o material com maior porcentagem de Zr impregnada apresentou menor atividade. Esta ocorrência, como discutido anteriormente, pode ser devido à obstrução dos sítios ativos pela presença de grande quantidade de átomos de Zr.

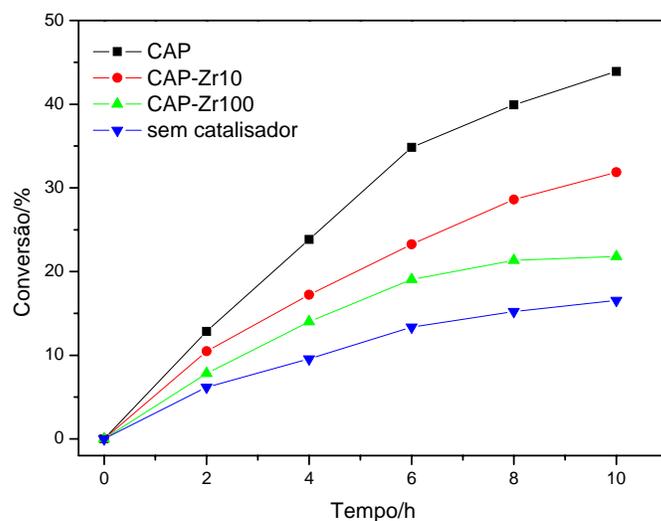


Gráfico 9 Conversão do ácido oleico utilizando os catalisadores CAP, CAP-Zr10, CAP-Zr100 e sem catalisador. Reação a 100 °C

Pelo Gráfico 9 pode-se observar que o carvão ativado com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (CAP) apresentou atividade de 46%. No entanto, a impregnação de Zr na superfície deste carvão levou à produção de materiais com menor atividade na reação de

esterificação do ácido oleico (28% para o CAP-Zr10 e 17% para o CAP-Zr100), o que também pode ter ocorrido devido à perda de fosfatos durante os processos de produção dos catalisadores.

Como já observado no Gráfico 8, a comparação entre os materiais impregnados com diferentes concentrações de Zr no Gráfico 9 levou a resultados diferentes do esperado. Observando-se os resultados apresentados pelo CAP-Zr10 e CAP-Zr100 é possível notar que o material com maior porcentagem de Zr impregnada apresentou menor atividade, o que foi uma tendência nos materiais produzidos neste estudo.

Para todos os materiais representados no Gráfico 9 nota-se um aumento na conversão em ésteres com o tempo. No entanto, os materiais CAP e CAP-Zr10 não apresentaram uma estabilização na conversão do ácido oleico a oleato de metila, o que indica que estes catalisadores podem apresentar maiores atividades quando submetidos a reações em tempos maiores.

Os resultados apresentados nos Gráficos 6, 7, 8 e 9 indicam que a atividade catalítica dos materiais sintetizados está diretamente ligada à temperatura, à acidez e, conseqüentemente, à quantidade de grupos fosfatos presentes nos materiais.

### **3.2.1 Reuso dos catalisadores**

Com o objetivo de se realizar um possível reaproveitamento dos catalisadores em novas reações de esterificação do ácido oleico, um teste de reuso dos catalisadores foi realizado. Após cada utilização, os catalisadores foram lavados com metanol e  $\text{HNO}_3$ , para a retirada dos produtos e possível regeneração dos sítios ácidos. No Gráfico 10 mostram-se os resultados do rendimento em oleato de metila obtido após cada utilização dos catalisadores.

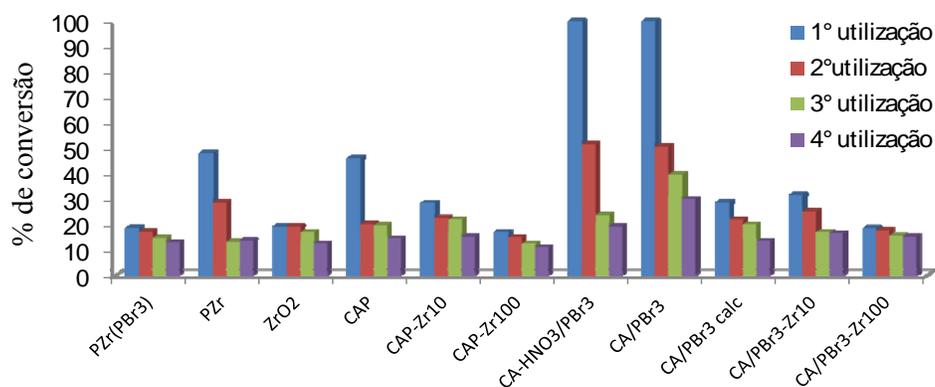


Gráfico 10 Teste de reuso dos catalisadores em reações de esterificação do ácido oleico, a 100 °C, por 10 horas

Pelo gráfico de reuso dos catalisadores, observa-se que todos os catalisadores perderam atividade após a primeira utilização, apresentando valores de conversão menores que os valores obtidos na primeira utilização.

Os materiais PZr(PBr<sub>3</sub>), ZrO<sub>2</sub>, CAP-Zr10, CAP-Zr100, CA/PBr<sub>3</sub> calc. e CA/PBr<sub>3</sub>-Zr100 não apresentaram perdas significativas na atividade após a primeira utilização. No entanto, a baixa atividade apresentada por estes catalisadores inviabiliza a utilização destes em reações catalíticas.

Para o catalisador CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub>, apesar de apresentar alta conversão na esterificação do ácido oleico, após a primeira utilização, houve uma queda brusca na atividade do material, passando de 100% de conversão para 50%, 23% e 19% nas utilizações seguintes.

Um destaque especial deve ser dado ao material CA/PBr<sub>3</sub> que, apesar da redução da atividade após a primeira utilização, ainda apresenta uma conversão de 50% após a segunda utilização e 30% após a quarta utilização, valor que ainda pode ser considerável quando comparado à atividade inicial do ácido fosfórico testado no item 3.2 (17%). O ácido fosfórico é um catalisador utilizado em reações de esterificação por catálise homogênea, mas sua utilização necessita

de temperatura de reação mais alta. A partir desta comparação é possível notar a viabilidade de utilização do CA/PBr<sub>3</sub> como catalisador em reações de esterificação, pois, mesmo que haja desativação por possível lixiviação, este material ainda apresenta atividade maior que o catalisador homogêneo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Na literatura são reportados diversos trabalhos em que os catalisadores utilizados em reações de esterificação também sofreram perda da atividade após a primeira utilização. Mongkolbovornkij et al. (2010) observaram perda de mais de 20% após a primeira utilização do catalisador zircônia sulfatada em reações de ácidos graxos provenientes do óleo de palma. Prado (2010) observou alta conversão (100%) em reações de esterificação do ácido láurico utilizando catalisadores à base de heteropoliácidos. No entanto, a utilização destes catalisadores em uma segunda reação resultou em uma conversão de menos de 40% do ácido láurico a laureato de metila.

Dentre as possíveis causas da perda de atividade dos catalisadores após a primeira utilização está a desativação por lixiviação dos grupos fosfatos durante o processo.

Sheldon et al. (1998) compararam a ação de catalisadores heterogêneos com o cavalo de Troia. Assim como os guerreiros saíram, guerrearam e voltaram ao cavalo de Troia, o catalisador verdadeiramente heterogêneo libera suas espécies ativas que atuam na catálise e retornam ao catalisador. Segundo os autores, é difícil a obtenção de catalisadores verdadeiramente heterogêneos e, ainda assim, muitos catalisadores heterogêneos reportados na literatura não apresentam comprovações suficientes para provar sua heterogeneidade. Ainda segundo os autores, quando um catalisador sofre lixiviação das espécies ativas é importante avaliar se a espécie lixiviada é ativa na reação catalítica ou não. Desse modo, tem-se como vantajosa a obtenção de catalisadores que, mesmo tendo sua fase ativa lixiviada, apresente alta atividade.

### 3.2.2 Análise do teor de fósforo após a utilização dos catalisadores

A partir das caracterizações dos materiais, observou-se que a acidez dos catalisadores e sua atividade catalítica estão diretamente relacionadas ao teor de fosfato presente na superfície dos materiais. Desse modo, após os testes de reuso dos catalisadores, estes foram caracterizados quanto ao teor de fósforo resultante, por meio de análises por energia dispersiva de raios X (EDS).

Os teores de fósforo encontrados para os catalisadores após sua utilização em reações de esterificação são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 Quantificação do teor de fósforo dos catalisadores após sua utilização em reações de esterificação

<b>Materiais</b>	<b>% P Catalisador novo</b>	<b>% P Catalisador após utilização</b>
CAP	6,96	2,66
CAP-Zr10	6,55	4,73
CAP-Zr100	5,54	5,52
CA/PBr <sub>3</sub>	8,87	2,49
CA/PBr <sub>3</sub> calc	3,34	0,97
CA/PBr <sub>3</sub> -Zr10	3,51	0,69
CA/PBr <sub>3</sub> -Zr100	1,80	1,44
CA-HNO <sub>3</sub> /PBr <sub>3</sub>	7,03	1,83
PZr	20,2	20,3
PZr(PBr <sub>3</sub> )	7,28	7,39

Os dados apresentados na Tabela 3 mostram uma perda significativa de fósforo para a maioria dos catalisadores após serem utilizados em reações de esterificação. Portanto, pode-se afirmar que a perda da atividade dos catalisadores observada após a utilização destes em reações de esterificação é

provocada, entre outros fatores, pela perda de fosfatos durante o processo reacional.

Os catalisadores  $PZr(PBr_3)$ , CAP-Zr100 e CA/ $PBr_3$ -Zr100 não apresentaram perda significativa de fósforo após os testes catalíticos. Este fenômeno também foi observado nos testes de reuso dos catalisadores, em que estes materiais não apresentaram perda significativa de atividade após as reutilizações. A estabilidade apresentada por estes catalisadores mostra que a sua utilização em reações de esterificação é vantajosa, no entanto, ainda há a necessidade de pesquisas visando aumentar a sua atividade.

O PZr não apresentou perda de fósforo após sua utilização. Desse modo, a perda de atividade apresentada por este material nos testes catalíticos não pode ser relacionada à perda de grupos fosfato e, sim, a outros fatores ainda desconhecidos neste trabalho.

## CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos é possível concluir que a produção de catalisadores à base de zircônia fosfatada e carvões ativados fosfatados levou à produção de catalisadores ativos na esterificação do ácido oleico.

As análises de FTIR confirmaram a produção de zircônia fosfatada, tendo esta apresentado característica ácida, o que foi evidenciado pelo aparecimento de difrações relativas à fase tetragonal da zircônia nas análises por difratometria de raios X e pelas análises de acidez. Tais análises também evidenciaram a produção de zircônia fosfatada a partir do carvão ativado modificado com grupos fosfatos CA/PBr<sub>3</sub>.

Os testes catalíticos mostraram que os materiais CA/PBr<sub>3</sub> e CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub> apresentaram os melhores resultados na esterificação do ácido oleico a oleato de metila, utilizando temperatura de 100 °C. Destaque deve ser dado ao CA/PBr<sub>3</sub> que, além de apresentar conversão de aproximadamente 100% do ácido oleico em apenas 4 horas de reação, apresentou menor taxa de desativação comparado ao CA-HNO<sub>3</sub>/PBr<sub>3</sub>. Desse modo, pode-se afirmar que o CA/PBr<sub>3</sub> é o catalisador mais viável para utilização em reações de esterificação por apresentar bons resultados e ser produzido por um processo mais simples.

Dentre os catalisadores impregnados com Zr, observou-se melhor atividade para os materiais que apresentaram menores quantidades de Zr, o que indica a necessidade de estudos com teor de impregnação menor que 10%, o que pode levar a melhores resultados.

A atividade dos catalisadores foi fortemente influenciada pela temperatura de reação, pela acidez e, conseqüentemente, pela quantidade de grupos fosfatos presentes.

Os testes de reutilização dos catalisadores mostraram que a maioria deles apresentou perda de atividade após a primeira utilização, fenômeno que foi atribuído à lixiviação dos grupos fosfatos durante a reação.

## REFERÊNCIAS

ALI, A. A. M.; ZAKI, M. I. HT-XRD, IR and Raman characterization studies of metastable phases emerging in the thermal genesis course of monoclinic zirconia via amorphous zirconium hydroxide: impacts of sulfate and phosphate additives. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 387, n. 1, p. 29-38, 2002.

\_\_\_\_\_. Thermal and spectroscopic studies of polymorphic transitions of zirconia during calcination of sulfated and phosphated Zr (OH)<sub>4</sub> precursors of solid acid catalysts. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 336, n. 1, p. 17-25, 1999.

BRUM, S. S. et al. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, set. 2011.

CHUAH, G. K.; JAENICKE, S. The preparation of high surface area zirconia: influence of precipitating agent and digestion. **Applied Catalysis A: General**, Amsterdam, v. 163, n. 1/2, p. 261-273, 1997.

ECORMIER, M. A.; WILSON, K.; LEE, A. F. Structure-reactivity correlations in sulphated zirconia catalysts for the isomerization of  $\alpha$ -pinene. **Journal of Catalysis**, Amsterdam, v. 215, n. 1, p. 57-65, 2003.

FIGUEIREDO, J. L. et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, Elmsford, v. 37, n. 9, p. 1379-1389, Sept. 1999.

LAOSIRIPOJANA, N. et al. Synthesis of methyl esters from relevant palm products in near-critical methanol with modified-zirconia catalysts. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 21, p. 8416-8423, Nov. 2010.

MEKHEMER, G. A. H. Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman and IR spectroscopy. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v. 141, n. 2, p. 227-235, Nov. 1998.

MEKHEMER, G. A. H.; ISMAIL, H. M. Structure analysis of phosphated zirconia catalysts using XRD and nitrogen adsorption methods. **Science**, New York, v. 164, n. 2, p. 227-235, May 2000.

MONGKOLBOVORNKIJ, P. et al. Esterification of industrial-grade palm fatty acid distillate over modified ZrO<sub>2</sub> (with WO<sub>3</sub>-, SO<sub>4</sub> -and TiO<sub>2</sub>-): effects of co-solvent adding and water removal. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 11, p. 1510-1516, Nov. 2010.

NADKARNI, S. V. et al. Synthesis of bis (indolyl) methanes catalyzed by surface modified zirconia. **Catalysis Communications**, New York, v. 9, n. 8, p. 1728-1733, Apr. 2008.

PRADO, R. G. **Produção de carvão ativado a partir do resíduo da candeia-*Eremanthus erythropappus*: uso como suporte do catalisador H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> em reações de esterificação.** 2010. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

SHELDON, R. A. et al. 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.

SRINIVASAN, R. et al. Sulfated zirconia catalysts: the crystal phases and their transformations. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 7, n. 4, p. 725-730, Apr. 1995.

VIEIRA, S. S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos.** 2011. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.