

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos
suportados em carvões ativados e aplicações na síntese
de biodiesel**

**Development of heterogeneous catalysts supported on activated carbon and
applications in biodiesel synthesis**

Diêgo Nunes Faria

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2020**

Diêgo Nunes Faria

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Síntese e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas.

**VITÓRIA
2020**

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

F224d Faria, Diêgo Nunes, 1988-
Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos suportados
em carvões ativados e aplicações na síntese de biodiesel. / Diêgo
Nunes Faria. - 2020.
152 f. : il.

Orientador: Jair Carlos Checon de Freitas.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Catálise heterogênea. 2. Carvão ativado. 3.
Transesterificação. 4. Carbonato. 5. Biodiesel. I. Freitas, Jair
Carlos Checon de. II. Universidade Federal do Espírito Santo.
Centro de Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

Desenvolvimento de catalisadores heterogêneos suportados em carvões ativados e aplicações na síntese de biodiesel

Diêgo Nunes Faria

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada em 28/05/2020 por:

Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. Dr. Víctor Haber Pérez
Universidade Estadual do Norte Fluminense

Prof. Dr. Audrei Giménez Barañano
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof.^a Dr.^a Marta Albuquerque Machado
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, maio de 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
JAIR CARLOS CHECON DE FREITAS - SIAPE 3173011
Departamento de Física - DF/CCE
Em 28/05/2020 às 18:55

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/26188?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
ALVARO CUNHA NETO - SIAPE 1703837
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 28/05/2020 às 19:20

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/26193?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
AUDREI GIMENEZ BARANANO - SIAPE 1715665
Departamento de Engenharia Rural - DER/CCAE
Em 29/05/2020 às 13:08

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/26378?tipoArquivo=O>



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

PROTOCOLO DE ASSINATURA



O documento acima foi assinado digitalmente com senha eletrônica através do Protocolo Web, conforme Portaria UFES nº 1.269 de 30/08/2018, por
MARTA ALBUQUERQUE MACHADO - SIAPE 3061333
Departamento de Química - DQ/CCE
Em 29/05/2020 às 13:15

Para verificar as assinaturas e visualizar o documento original acesse o link:
<https://api.lepisma.ufes.br/arquivos-assinados/26384?tipoArquivo=O>

Dedico este trabalho à minha família, que sempre foi o meu suporte!

AGRADECIMENTOS

A Deus, que através de sua infinita misericórdia sustentou-me com sua graça, para que eu pudesse concluir este trabalho.

Agradeço ao meu pai Roberto e minha querida mãe Maria Lúcia (*in memorian*), que sempre torceram e me deram forças para a conclusão de minhas jornadas acadêmicas. Neste ano, mesmo minha mãe não estando presente fisicamente comigo, a saudade que arde minha alma todos os dias, é a certeza de sua alegria com a minha conquista. Sou imensamente grato pela educação que me deram. São meus heróis!

Ao meu irmão Douglas que sempre esteve na torcida pela conclusão de minhas formações acadêmicas e pelas Figuras desenhadas, presentes nesta Tese.

Ao meu Orientador, Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas, por ter me aceitado como aluno, pela dedicada orientação e o enorme conhecimento compartilhado comigo durante esta trajetória.

Ao Prof. Dr. Miguel Ângelo Schettino Jr. e ao Prof. Dr. Alfredo G. Cunha, pelo incentivo e apoio durante a execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Thierry R. Lopes, pelos ajustes realizados nos espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido presentes neste trabalho.

À banca examinadora, pela disponibilidade na avaliação deste trabalho.

Aos amigos: Gustavo, Daniel, Joycel, Heliane, Rafael, Tainara, Messias, Mariana Arpini, Mariana Santoro e Mayara pela companhia cotidiana no laboratório.

À equipe técnica e de administração do Núcleo de Competências em Químicas do Petróleo (NCQP), pela disposição do espaço físico para a utilização do laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, do Laboratório de Instrumentação e pelas medidas de absorção atômica no laboratório de espectrometria atômica (LEA).

À equipe técnica e administrativa do Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR) pelas medidas de MEV de algumas amostras deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES), pelo apoio – Código de Financiamento 001.

À Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes), ao Centro de Ciências

Exatas (CCE), ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química.

“As pessoas costumam amar a verdade quando esta as ilumina, porém tendem a odiá-la quando as confronta.”
Santo Agostinho.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula genérica de um triacilglicerol com diferentes substituintes orgânicos. ¹²	25
Figura 2. Esquema típico de uma instalação industrial para a produção de biodiesel (Adaptado). ²⁰	28
Figura 3. Reação de transesterificação de um triacilglicerol genérico utilizando metanol obtendo-se como produtos o biodiesel e o glicerol. A presença do catalisador na reação foi omitida (Adaptado). ²⁷	29
Figura 4. Mecanismo de transesterificação por catálise homogênea, catalisada por base (KOH) dividido em etapas (Adaptado). ²⁸	30
Figura 5. Número de citações do termo “ <i>Heterogeneous catalysis and transesterification</i> ” por ano em artigos, pesquisado na base de dados <i>Web of Science</i> (Março/2020).	31
Figura 6. Número de publicações de artigos por ano com a utilização do termo “ <i>Heterogeneous catalysis and transesterification</i> ” pesquisado na base de dados <i>Web of Science</i> (Março/2020).	32
Figura 7. Mecanismo de transesterificação por catálise heterogênea utilizando CaO suportado em matriz porosa, dividido em etapas (Adaptado). ³¹	34
Figura 8. Diferentes tamanhos de poros presentes no carvão ativado. ⁵³	37
Figura 9. Grupos funcionais tipicamente presentes na estrutura química da superfície dos carvões ativados (Adaptado). ^{4,44}	38
Figura 10. Representação esquemática da preparação de carvão ativado para funcionalização ou dispersão de catalisadores e a extração de óleos vegetais a partir da biomassa, para aplicações em produção de biodiesel (Adaptado). ⁴	40
Figura 11. Número de citações do termo “ <i>Activated carbon and transesterification</i> ” por ano em artigos, pesquisado na base de dados <i>Web of Science</i> (Março/2020)...	41
Figura 12. Número de publicações de artigos por ano com a utilização do termo “ <i>Activated carbon and transesterification</i> ” pesquisado na base de dados <i>Web of Science</i> (Março/2020).	41
Figura 13. Forno tubular de quartzo utilizado no preparo das amostras CA_CaCO ₃ .	50
Figura 14. Forno tubular onde todos os catalisadores passaram por diferentes tratamentos térmicos.	52

Figura 15. Ilustração típica do aparato laboratorial para a síntese de biodiesel apresentada neste trabalho. (a) Agitação magnética em temperatura ambiente da mistura metanol + catalisador. (b) Reação de transesterificação entre o óleo de soja e metanol com uso do catalisador sob refluxo.	55
Figura 16. Meio reacional centrifugado após a reação de transesterificação. A fase menos densa é composta pelo biodiesel, a fase mais densa pelo glicerol e, localizado na parede do tubo, um dos catalisadores heterogêneos típicos preparados neste trabalho.....	56
Figura 17. Aparato típico para aquecimento em banho-maria dos biodieseis preparados com os catalisadores de PCC_Na, PCC_K e PCC_Li. Para os biodieseis preparados com os catalisadores de Ca_CA e Na_Ca_CA o procedimento foi análogo, com a diferença do uso de tubos de ensaio para a residência do biodiesel durante o aquecimento.	56
Figura 18. Padrões de DRX das amostras CA_CaCO ₃ _T tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	62
Figura 19. Padrões de DRX obtidos para as amostras como preparadas sintetizadas pelas diferentes rotas experimentais.	63
Figura 20. Padrões de DRX obtidos para os catalisadores sintetizados pelas diferentes rotas experimentais.	65
Figura 21. Padrões de DRX obtidos dos catalisadores Na_Ca_CA preparados pela rota 3 em diferentes temperaturas.	67
Figura 22. Imagens de MEV registradas com ampliação de 1800× para os catalisadores sintetizados pelas três rotas experimentais.....	68
Figura 23. Imagens de MEV registradas com ampliação de 1800× para os catalisadores sintetizados pela rota 3 em diferentes temperaturas de tratamento térmico, em comparação com o suporte CA. (a) CA, (b) Na_Ca_CA_500, (c) Na_Ca_CA_600, (d) Na_Ca_CA_700, (e) Na_Ca_CA_800.	69
Figura 24. Espectros de FT-IR obtidos para os catalisadores preparados seguindo as rotas 1, 2 e 3 e para alguns compostos puros identificados na estrutura dos catalisadores preparados.	70
Figura 25. Curvas de TG registradas em atmosfera oxidante para o suporte CA e para os catalisadores preparados seguindo as rotas 1, 2 e 3.	72
Figura 26. Curvas de TG em atmosfera oxidante para o suporte CA e para os catalisadores preparados pela rota 3 em diferentes temperaturas.....	73

Figura 27. Curvas de DSC registradas para todos os catalisadores sintetizados pela rota 3 em diferentes temperaturas.....	74
Figura 28. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido registrados para a amostra como preparada (Na_Ca_CA) e os catalisadores tratados termicamente em diferentes temperaturas. O espectro obtido para o Na_2CO_3 puro é também exibido, para comparação.	79
Figura 29. Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado utilizando o catalisador Na_Ca_CA_800 em comparação com o óleo de soja comercial.	81
Figura 30. Padrões de DRX comparativos para o catalisador Na_Ca_CA_800 antes do primeiro ciclo e após o terceiro ciclo reacional.	86
Figura 31. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido registrados para a amostra Na_Ca_CA_800 (antes da reação) e para o mesmo catalisador recuperado após o terceiro ciclo de reutilização (amostra denominada Na_Ca_CA_800_3º ciclo). O espectro obtido para o Na_2CO_3 puro também é exibido, para comparação.	88
Figura 32. Padrões de DRX obtidos para os catalisadores preparados com a PCC e diferentes proporções em massa de NaOH.	90
Figura 33. Padrões de DRX obtidos para o catalisador preparado com a PCC e LiOH em comparação com Li_2CO_3 puro.....	91
Figura 34. Padrões de DRX obtidos para o catalisador preparado com a PCC e KOH em comparação com K_2CO_3 puro.....	92
Figura 35. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O_2) obtidas para os catalisadores PCC_Na preparados em diferentes proporções em massa de NaOH em comparação com a PCC.	94
Figura 36. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O_2) obtidas para o catalisador PCC_K_1_1 em comparação com a PCC.	94
Figura 37. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O_2) obtidas para o catalisador PCC_Li_1_1 em comparação com a PCC.	95
Figura 38. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido para os catalisadores preparados com diferentes proporções em massa de NaOH em comparação com o espectro do composto Na_2CO_3 puro.	97
Figura 39. Espectros de RMN de ^7Li no estado sólido para o catalisador PCC_Li_1_1 em comparação com o espectro do composto Li_2CO_3 puro.....	98
Figura 40. Imagens de MEV registradas para os catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3 com ampliação de 1800×, em comparação com a	

PCC.....	99
Figura 41. Imagens de MEV registradas para os catalisadores PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1_K em comparação com as imagens do catalisador PCC_Na_1_1 e a PCC, com ampliação de 1800×.....	100
Figura 42. Espectros de FT-IR para os catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3.	101
Figura 43. Espectros de FT-IR para os catalisadores PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1.....	102
Figura 44. Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado utilizando o catalisador PCC_K_1_1.	103
Figura 45. Esquema da fase ativa presente no catalisador de PCC_Na. ¹⁷⁰	105
Figura 46. Acoplamento do metanol na respectiva fase ativa de cada catalisador PCC_Li, PCC_Na e PCC_K para o início da reação de transesterificação.....	106
Figura 47. Padrões de DRX do catalisador PCC_Na_1_2 antes e após cada ciclo reacional.....	110
Figura 48. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido para o catalisador PCC_Na_1_2 antes e após cada ciclo reacional.	112
Figura 49. Padrões de DRX para o catalisador PCC_Li_1_1 antes e após cada ciclo reacional.....	114
Figura 50. Espectros de RMN de ^7Li no estado sólido do catalisador PCC_Li_1_1 antes e após cada ciclo reacional, em comparação com o Li_2CO_3 puro.	116
Figura 51. Padrões de DRX do catalisador PCC_K_1_1 antes e após cada ciclo reacional.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção de biodiesel por países e/ou grupos de nações. ⁹	24
Tabela 2. Composição (em % m/m) de ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras. ^{a13,14}	26
Tabela 3. Classificação dos tamanhos de poros conforme o diâmetro. ^{51,52}	37
Tabela 4. Aplicações de diferentes catalisadores à base de CaO em diversos estudos visando a produção de biodiesel.	44
Tabela 5. Quantidades aproximadas em massa ou volume de cada reagente utilizado no preparo dos catalisadores nas 3 rotas experimentais.	51
Tabela 6. Nomenclatura dos catalisadores de acordo com o método de preparação.	52
Tabela 7. Quantidades aproximadas em massa utilizadas no processo de impregnação da PCC com as bases NaOH, LiOH e KOH no preparo dos catalisadores constituídos por carbonatos de Na, Li e K suportados no carvão.	54
Tabela 8. Teores de cinzas e valores de ASE do suporte de carbono (amostra CA) e dos catalisadores preparados pelas 3 rotas. Os teores de CaO e Na ₂ CO ₃ nos catalisadores obtidos pelas curvas TG também são informadas.	76
Tabela 9. Teores de cinzas (%) e valores de ASE do suporte CA e do conjunto de catalisadores Na_Ca_CA preparados em diferentes temperaturas.....	77
Tabela 10. Conversão por RMN da reação de transesterificação determinado a partir dos espectros de RMN de ¹ H das amostras de biodiesel produzidas utilizando os catalisadores preparados seguindo as rotas 1, 2 e 3.	81
Tabela 11. Conversão por RMN de ¹ H obtida na reação de transesterificação com auxílio dos catalisadores preparados pela rota 3 e teores de metais nas amostras de biodieseis.	83
Tabela 12. Conversão por RMN de ¹ H em biodiesel das reações de transesterificação obtidas com o catalisador Na_Ca_CA_800 em três ciclos de reutilização e o teor de Ca e Na presente nas amostras de biodieseis sintetizados.	85
Tabela 13. ASE, teores de cinzas (%) e teores de Na ₂ CO ₃ , Li ₂ CO ₃ e K ₂ CO ₃ (%) dos catalisadores preparados a partir da PCC e hidróxidos de Na, Li e K.....	96
Tabela 14. Conversão por RMN de ¹ H em biodiesel de acordo com o catalisador e sua concentração empregada no meio reacional.....	104
Tabela 15. Conversão por RMN (C _{RMN}) de ¹ H em biodiesel para os catalisadores	

utilizados nos ensaios de reutilização. 108

Tabela 16. Teores de cinzas e de carbonatos dos catalisadores aplicados nos
ensaios de reuso. 111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

REN – Relatório da rede de políticas de energias renováveis

BP – *British Petroleum*

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico

EUA – Estados Unidos da América

CAs – Carvões ativados

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

PET – Polietileno tereftalato

DRX – Difração de raios-X

TG – Termogravimetria

DSC – Calorimetria exploratória diferencial (do inglês *Differential Scanning Calorimeter*)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

TMS – Tetrametilsilano

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

ATR – Reflexão total atenuada (do inglês *Attenuated Total Reflectance*)

RMN – Ressonância magnética nuclear

CA – Carvão ativado comercial

PCC – Palha de café carbonizada

ASE – Área superficial específica

BET - Brunauer, Emmett e Teller

MAS – Rotação em torno do ângulo mágico (do inglês *Magic Angle Spinning*)

FID – Decaimento livre de indução (do inglês *Free Induction Decay*)

F AAS – Espectroscopia de absorção atômica com chama (do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

EFG – Gradiente de campo elétrico (do inglês *Electric Field Gradient*)

DFT – Teoria do funcional da densidade (do inglês *Density Functional Theory*)

LQ – Limite de quantificação

MQ - Quânticos múltiplos (do inglês *Multiple-quantum*)

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{RMN} (%) – Conversão do biodiesel por RMN de ^1H

ΔG^0 – Variação da energia livre de Gibbs padrão

K – Kelvin

θ – Ângulo de incidência dos raios-X

δ – Deslocamentos em frequência ou deslocamento químico

Publicações

- FARIA, DIÊGO NUNES; CIPRIANO, DANIEL F.; SCHETTINO, MIGUEL A. ; NETO, ÁLVARO C. ; CUNHA, ALFREDO G. ; FREITAS, JAIR C. C. Na,Ca-based catalysts supported on activated carbon for synthesis of biodiesel from soybean oil. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, v. 249, p. 123173, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123173>
- FARIA, DIÊGO NUNES; CIPRIANO, DANIEL F.; SCHETTINO, MIGUEL A. ; NETO, ÁLVARO C. ; CUNHA, ALFREDO G. ; LOPES, THIERRY R. ; FREITAS, JAIR C. C. Study of thermal transformations in Na,Ca-based catalysts supported on activated carbon and their application in the synthesis of biodiesel from soybean oil. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING, v. 8, p. 104208, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104208>

Outras publicações

- BRITO, GILBERTO MAIA; CHICON, MARIANA BORSOI; COELHO, EDUMAR RAMOS C.; FARIA, DIÊGO NUNES; FREITAS, JAIR C. C. Eco-green biodiesel production from domestic waste cooking oil by transesterification using LiOH into basic catalysts mixtures. Journal of Renewable and Sustainable Energy, v. 12, p. 043101, 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0005625>

RESUMO

O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes na reação de síntese de biodiesel constitui um tema de elevado interesse dos pontos de vista ambiental e tecnológico. Este trabalho trata da preparação e caracterização de uma série de catalisadores heterogêneos suportados em carvões ativados e de sua utilização na síntese de biodiesel a partir de óleo de soja. Em uma primeira vertente do trabalho, diferentes materiais contendo compostos de Ca e Na dispersos em carvão ativado foram preparados por 3 diferentes rotas de impregnação úmida seguida de tratamentos térmicos. As duas primeiras rotas envolveram o método de co-precipitação, com $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como fonte de cálcio e NaOH (via 1) ou NH_4OH (via 2) como agente precipitante, que foram misturados com o carvão ativado em suspensão aquosa; no terceiro método (via 3), NaOH e CaO foram misturados diretamente com o carvão ativado em suspensão aquosa. Os materiais preparados foram tratados termicamente a 800 °C por 3 h sob fluxo de argônio. As alterações causadas por tratamentos térmicos na faixa de temperatura de 500 a 800 °C no catalisador preparado pela rota 3 foram também investigadas, sendo caracterizadas as fases contendo Na e Ca produzidas em cada temperatura. A atividade catalítica dos materiais preparados foi analisada avaliando seu desempenho na produção de biodiesel pela reação de transesterificação do óleo de soja com metanol. A melhor atividade foi alcançada para o catalisador à base de Na e Ca preparado pela rota 3, composto principalmente por uma mistura de cristais de CaO e Na_2CO_3 dispersos na matriz porosa carbonácea. Também foram realizados testes de reutilização catalítica para avaliar a possibilidade de reúso do catalisador, que revelaram uma queda na atividade após três ciclos; no entanto, os catalisadores reutilizados ainda apresentaram atividade significativa, atribuída à permanência dos íons Na^+ na estrutura porosa do carbono. A análise dos teores de Ca e Na nas amostras de biodiesel sintetizadas nos três ciclos reacionais revelaram concentrações relativamente baixas de metais lixiviados no biodiesel. Em outra vertente do trabalho, foram produzidos e caracterizados catalisadores heterogêneos contendo carbonatos de Na, Li e K dispersos em um carvão vegetal obtido a partir da carbonização da palha de café, partindo da reação entre o carvão e os respectivos hidróxidos alcalinos durante tratamento térmico até 700 °C. Os catalisadores contendo os carbonatos de Li e K apresentaram elevada atividade apenas no primeiro uso, já que os efeitos de lixiviação das fases ativas ou a permanência de subprodutos da reação na superfície do catalisador causaram expressiva queda na conversão nos ensaios de reúso. Os melhores resultados foram obtidos para os catalisadores contendo Na_2CO_3 , que apresentaram alta atividade catalítica mesmo após três ciclos de reúso, o que foi atribuído à permanência da fase ativa de Na_2CO_3 no suporte do carvão vegetal. Os resultados obtidos mostram que as rotas utilizadas são promissoras para produção de catalisadores contendo compostos de Na e/ou Ca dispersos em materiais carbonosos porosos, os quais apresentam elevada atividade catalítica na síntese de biodiesel e podem ser facilmente reaproveitados em vários ciclos de reúso.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos. Carvões ativados. Transesterificação. Carbonatos. Reúso.

ABSTRACT

The development of heterogeneous catalysts useful in the reaction of biodiesel synthesis constitutes a subject of high interest from the environmental and technological points of view. This work describes the preparation and characterization of a series of heterogeneous catalysts supported on activated carbons and their use in the synthesis of biodiesel from soybean oil. In a first stage of the work, different materials containing Ca and Na compounds dispersed in a commercial activated carbon were prepared by wet impregnation followed by heat treatments. Three different wet impregnation routes were employed. The first two routes involved the co-precipitation method, with $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as the source of calcium and NaOH (route 1) or NH_4OH (route 2) as the precipitating agent, which were mixed with the activated carbon in aqueous suspension; in the third method (route 3), NaOH and CaO were mixed directly with the activated carbon in aqueous suspension. The prepared materials were heat treated at 800 °C for 3 h under argon flow. The changes caused by heat treatments in the temperature range from 500 to 800 °C were also investigated in the case of the catalyst prepared by route 3, with the characterization of the Na- and Ca-containing phases formed at each temperature. The catalytic efficiency of the prepared materials was analyzed by evaluating their performance in the production of biodiesel by the transesterification reaction of soybean oil with methanol. The best catalytic efficiency was achieved for the Na,Ca-based catalyst prepared by route 3, composed mainly by a mixture of CaO and Na_2CO_3 crystals dispersed in the porous carbon network. Catalytic recycling tests were also carried out to assess the possibility of reusing the catalyst, which revealed a drop in activity after three cycles; however, the reused catalyst still showed significant activity, attributed to the permanence of Na^+ ions in the porous carbon structure. The analysis of the Ca and Na contents in the biodiesel samples synthesized in the three reaction cycles revealed relatively low metal amounts leached into the biodiesel. In another stage of the work, heterogeneous catalysts containing Na, Li and K carbonates dispersed in a char derived from coffee husk were produced from the reaction between the char and the respective alkali hydroxides during heat treatment up to 700 °C. The catalysts containing Li and K carbonates showed high activity only in the first use, since the effects associated with the leaching of the active phases or the permanence of reaction byproducts in the catalyst surface caused a significant drop in the biodiesel conversion yields in successive reuse cycles. The best results were achieved for the catalysts containing Na_2CO_3 particles, which exhibited high catalytic activity even after three reuse cycles; this feature was attributed to the permanence of the Na_2CO_3 active phase in the char support. The results obtained show that the chosen routes are promising for the development of heterogeneous carbon-supported Na,Ca-based catalysts, with considerable surface area and good catalytic activity in the transesterification reaction for biodiesel production, being easily recycled and reused in several reaction cycles.

Keyword: Heterogeneous catalysts. Activated carbons. Transesterification. Carbonates. Reuse.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1. Justificativa e breve histórico do uso de biodiesel no Brasil	23
2.2. Matérias-primas para a produção de biodiesel.....	24
2.3. Processo de produção de biodiesel via catálise homogênea e heterogênea	27
2.4. Carvões ativados e o processo de produção	35
2.5. A catálise heterogênea de transesterificação/esterificação com a utilização de matrizes carbonosas	40
3. OBJETIVOS	47
3.1. Objetivo Geral	47
3.2. Objetivos específicos	47
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	49
4.1. Materiais.....	49
4.2. Métodos experimentais	49
4.2.1. Síntese de compósitos contendo partículas de CaCO_3 dispersas em carvão ativado comercial (amostras CA_ CaCO_3)	49
4.2.2. Síntese de catalisadores à base de CaO dispersos em carvão ativado comercial (amostras Ca_CA e Na_Ca_CA).....	50
4.2.3. Síntese de catalisadores à base de carbonatos de Li, Na e K dispersos em carvão obtido da palha de café carbonizada (amostras PCC_Li, PCC_Na e PCC_K).....	53
4.2.4. Síntese dos biodieseis utilizando os catalisadores preparados.....	54
4.2.5. Ensaio de reuso dos catalisadores	56
4.2.6. Métodos de caracterização	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1. Amostras CA_ CaCO_3 - caracterização.....	61
5.2. Amostras Ca_CA e Na_Ca_CA - caracterização e ensaios catalíticos.....	63

5.2.1. Caracterização dos catalisadores	63
5.2.2. Ensaios catalíticos.....	80
5.2.3. Ensaios de reuso do catalisador	84
5.3. Amostras PCC_Na, PCC_Li e PCC_K - caracterização e ensaios catalíticos....	88
5.3.1. Caracterização	88
5.3.2. Ensaios catalíticos.....	102
5.3.3. Ensaios de reuso dos catalisadores	107
6. CONCLUSÃO.....	119
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122
ANEXOS	138

1. INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel em escala mundial já é uma realidade da indústria de combustíveis. Os aspectos principais que impulsionaram o início do processo produtivo estão vinculados aos impactos ambientais proporcionados pelo uso dos combustíveis fósseis não renováveis e a necessidade de se encontrar novas formas de tecnologia energética mais duradoura e limpa. Um dos exemplos mais conhecidos e estudados pela comunidade acadêmica, ligado à aplicação direta da biomassa como fonte renovável de energia, é o estudo do biodiesel.¹⁻³

A forma mais simples e conhecida de se produzir biodiesel é a partir da reação de transesterificação em meio homogêneo, onde um triacilglicerídeo (por exemplo: óleo vegetais e gorduras animais) e um álcool (metanol ou etanol) reagem sob condições de catálise ácida ou básica, resultando como produto principal da reação na formação de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerol.¹

Apesar dos meios homogêneos de reações encontrarem resultados satisfatórios no que diz respeito a rendimentos reacionais, os meios reacionais homogêneos possuem diversos entraves, como: o elevado gasto energético de purificação do biodiesel, a dificuldade de retirada do catalisador e a taxa de reação ser bastante lenta (no caso do uso de ácidos). Essas questões impulsionam a procura por novas formas de catálise, na forma heterogênea, que visam minimizar esses problemas encontrados nas tradicionais catálises ácidas e básicas. Nesse contexto, diversos estudos na área de catálise heterogênea com a aplicação de catalisadores óxidos, como o CaO, têm sido realizados no intuito de se obter resultados de eficiência catalítica cada vez mais satisfatórios.^{1,4,5}

Vale destacar a importância da imobilização desses catalisadores heterogêneos em suportes inertes, com destaque para matrizes carbonosas porosas, a fim de potencializar o poder catalítico alterando características intrínsecas dos materiais.^{4,5}

Levando em consideração a breve exposição, este trabalho está dividido no seguinte formato: No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica relatando sobre o histórico, processo produtivo e aplicação do biodiesel no Brasil, os processos

catalíticos de síntese do biocombustível, com foco na catálise heterogênea com a participação de matrizes carbonosas. Nos capítulos 3 e 4 são exibidos, respectivamente, os objetivos gerais e específicos e os materiais e métodos experimentais utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

O capítulo 5 é dividido em três seções. Na primeira são mostrados os resultados de impregnação e tratamentos térmicos do sal de nitrato de cálcio em diferentes temperaturas em carvão ativado comercial (CA) com a avaliação e caracterização das fases cristalinas formadas por difratometria de raios-X. Na segunda seção é abordado o preparo e a caracterização de partículas de CaO dispersas em carvão ativado por diferentes rotas de impregnação, variando o agente precipitante de Ca^{2+} (NaOH e NH_4OH) ou baseado na mistura entre $\text{CaO} + \text{CA} + \text{NaOH}$, e a avaliação catalítica na transesterificação do óleo de soja com metanol. Na terceira seção é apresentado o preparo de catalisadores formados por partículas de carbonatos de Li, Na e K dispersas em carvão oriundo da carbonização da biomassa de palha de café e a avaliação catalítica de cada catalisador no preparo de biodiesel de óleo de soja com metanol.

Nos capítulos 6 e 7 são apresentadas as conclusões finais dos trabalhos experimentais realizados, bem como as referências bibliográficas consultadas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Justificativa e breve histórico do uso de biodiesel no Brasil

As questões ambientais com relação à poluição e a necessidade de se encontrar fontes de combustíveis alternativas aos derivados do petróleo têm motivado a procura de outras fontes energéticas renováveis e, neste contexto, destaca-se a biomassa.^{1,2}

Dentre os produtos da biomassa, o biodiesel - por ser um substituto renovável, sustentável, biodegradável e um gásóleo isento de enxofre - pode contribuir para a solução de diversas questões dos setores ambientais e energéticos.^{1,3,6-8}

No Brasil, inicialmente, a dedicação nos estudos associados ao uso de óleos vegetais como via alternativa de energia ao diesel iniciou-se após a primeira guerra mundial. Os testes levaram em consideração primeiramente óleos virgens e apresentaram problemas relacionados à combustão dos motores. Em contraste, foram testados os ésteres metílicos desses óleos e, por comparação, foram reconhecidas as vantagens advindas da transesterificação conferindo melhores propriedades combustíveis ao produto. Daí para adiante, os sucessivos impulsos governamentais ao desenvolvimento dessa nova vertente exploratória energética têm colocado o Brasil como um dos maiores produtores de biodiesel em escala industrial, ficando somente atrás dos Estados Unidos (EUA), segundo o relatório da rede de políticas de energias renováveis (REN 21)³ apresentado em 2016. Atualmente, de acordo com o documento *Statistical Review of World Energy* divulgado em 2020 pela *British Petroleum (BP)*⁹, o Brasil ainda ocupa um excelente lugar de destaque como produtor individual, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1. Produção de biodiesel por países e/ou grupos de nações.⁹

Países/Grupos de nações	Mil barris de óleo equivalentes por dia em 2019
Canadá e México	7
Estados Unidos	96
Brasil	87
Outros da América do Sul e Central	47
Europa	240
Comunidade dos Estados Independentes	*
Oriente Médio	-
África	3
Ásia-Pacífico	218
Total Mundial	649
Membros da OCDE**	347
Fora da OCDE	352
União Europeia	236

* Menor que 0,5.

** OCDE: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico.

2.2. Matérias-primas para a produção de biodiesel

A produção do biodiesel pode ser realizada a partir de diversas matérias-primas. Para tal, podem ser usados como material de partida óleos vegetais, gorduras animais e, com um aspecto ainda mais sustentável, óleos residuais de fritura. No contexto Europeu, é comum a utilização do óleo de colza, enquanto os Estados Unidos (EUA) amparam-se principalmente na soja. As diferenças de escolhas de culturas de plantas oleaginosas nos países dependem, em geral, da viabilidade do cultivo em cada região. No Brasil, a situação ocorre de uma maneira um pouco diferente. Apesar de a soja ser utilizada de forma predominante, a biodiversidade, aliada às boas condições de solo e disponibilidade de água doce para a prática de irrigação, faz do Brasil um país que guarda uma centena de culturas. Dentre as culturas importantes, dez apresentam potencial para cultivo e exploração do óleo para fins energéticos que podem fornecer matéria-prima para a produção do biodiesel, segundo o Ministério da Agricultura.⁶

Segundo dados atualizados do Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás

natural e biocombustíveis da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) de 2019¹⁰, a soja representou 69,8 % do total de matérias-primas aplicadas para a produção de biodiesel (B100), seguida pela utilização da gordura animal (16,2 %; de origens bovina, frango e porco), outros materiais graxos (13 %; óleos de palma, de amendoim, nabo-forrageiro, girassol, mamona, sésamo, óleo de fritura usado e outros) e óleo de algodão (0,9 %), o que mostra a importância da utilização da soja para a produção do biocombustível no cenário brasileiro.

Os óleos e gorduras são triacilgliceróis (também conhecidos como triglicerídeos ou triglicérides) formados por um mol de glicerol e três mols de ácidos graxos, possuindo como característica básica a hidrofobicidade, ou seja, são insolúveis em água. A diferença entre os dois tipos de materiais é que os óleos apresentam-se líquidos à temperatura ambiente e as gorduras são sólidas. Com relação à estrutura química geral (mostrada na Figura 1), os três grupos acilas podem ser iguais, diferentes ou um pode ser diferente dos outros dois e sua cadeia carbônica pode ser saturada ou possuir uma ou mais ligações duplas.^{11,12}

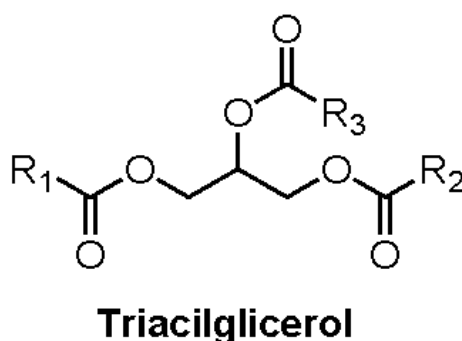


Figura 1. Molécula genérica de um triacilglicerol com diferentes substituintes orgânicos (Adaptado).¹²

As características químicas e físicas dos óleos e gorduras (por exemplo: massa específica e viscosidade cinemática) variam com a quantidade de cada ácido graxo presente na matéria-prima utilizada e estas, refletem principalmente nas propriedades de combustível do biodiesel sintetizado.¹¹ A Tabela 2^{13,14} informa a composição de alguns dos ácidos graxos mais comuns que constituem os óleos e gorduras costumeiramente aplicadas no preparo de biocombustíveis.¹⁵ Pela Tabela 2, nota-se que os ácidos graxos saturados esteárico (18:0) e palmítico (16:0) são comumente

encontrados nos óleos vegetais, mesmo que em pequenas quantidades. Analogamente, os ácidos graxos insaturados linoleico (18:2) e oleico (18:1) são os mais comuns e, em muitos óleos, é possível verificar a presença de alguma quantidade ácido graxo linolênico (18:3).^{13,15} No caso do óleo de mamona, é interessante destacar a elevada quantidade do ácido graxo ricinoleico (18:1*), representando 89,60 % da composição total do óleo.¹³

Tabela 2. Composição (em % m/m) de ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras.^{a13,14}

Óleos e gorduras	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	18:1 ^b	22:1	18:2	18:3
Mamona	0	1,09	3,10	0	0	0	4,85	89,60	0	1,27	0
Milho	0	11,67	1,85	0,24	0	0	25,16	0	0	60,60	0,48
Algodão	0	28,33	0,89	0	0	0	13,27	0	0	57,51	0
Crambe	0	2,07	0,70	2,09	0,80	1,12	18,86	0	58,51	9,00	6,85
Linhaça	0	4,92	2,41	0	0	0	19,70	0	0	18,03	54,94
Amendoim	0	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0	0	31,95	0,93
Colza	0	3,49	0,85	0	0	0	64,40	0	0	22,30	8,23
Cártamo	0	8,60	1,93	0	0	0	11,58	0	0	77,89	0
Sésamo	0	13,10	3,92	0	0	0	52,84	0	0	30,14	0
Soja	0	11,75	3,15	0	0	0	23,26	0	0	55,53	6,31
Girassol	0	6,08	3,26	0	0	0	16,93	0	0	73,73	0
Banha de porco ^d	1,59	22,40	15,27	0,20	^c	-	40,40	-	-	12,43	2,23

^axx:y indicam a quantidade xx de carbonos na cadeia do ácido graxo com y ligações duplas;

^bÁcido graxo ricinoleico, presente majoritariamente no óleo de mamona, é o único que apresenta um grupo hidroxila (OH);

^cTraços;

^dOutros ácidos graxos somados (10:0 + 12:0 + 14:1 + 16:1 + 16:2 + 16:3 + 20:1) apresentam composição de 5,47 %.

Além das matérias-primas supracitadas, outra que merece atenção são as microalgas. As microalgas¹⁶ são promissoras na produção de biocombustível, pois fornecem elevados rendimentos em óleos – até 3 a 17 vezes maiores que as tradicionais oleaginosas terrestres produtoras de óleos – podendo melhorar futuramente a sustentabilidade da bioenergia e produção bioquímica. Comparativamente, as microalgas podem produzir mais de 30 vezes mais energia por unidade de área do que as matérias-primas de biocombustível utilizadas da primeira geração (1G; produzidos a partir de culturas alimentares, como o trigo, milho, soja,

etc.), possuindo um rendimento de óleo 100 vezes maior por acre (4047 m^2)¹⁷, se comparado com a soja ou outras culturas de natureza terrestre. Neste contexto, biodieseis produzidos por microalgas apresentam vantagens técnicas se comparados àqueles sintetizados a partir de materiais de primeira geração, como maiores poderes caloríficos e menores densidades e viscosidades.¹⁶ A potencialidade neste quesito é justificada nos estudos recentes em que é mostrado o interesse na produção de biodiesel utilizando esta fonte não convencional de óleos, com obtenção de resultados satisfatórios.^{18,19}

2.3. Processo de produção de biodiesel via catálise homogênea e heterogênea

Na literatura especializada, diversos processos relativos à produção de biodiesel por transesterificação são relatados. Dentre esses podem-se citar: processos com o uso de catalisadores (homogêneos e heterogêneos) e sem catalisadores (processo termoquímico); aplicando condições supercríticas; e em processos assistidos por: micro-ondas, ultrassom e membranas²⁰. Contudo, devido ao foco deste trabalho, serão abordadas com mais detalhes somente as reações de transesterificação com utilização de catalisadores químicos.

No setor industrial, o biodiesel é costumeiramente produzido por transesterificação catalisada por base, em meio homogêneo, utilizando metanol (ou etanol, com menor frequência) como reagente preferencial, devido a sua pequena cadeia carbônica, o que favorece a taxa de reação e é mais econômico. Na Figura 2, pode ser visto um esquema genérico de uma instalação industrial típica para a produção de biodiesel utilizando catálise básica homogênea.²⁰

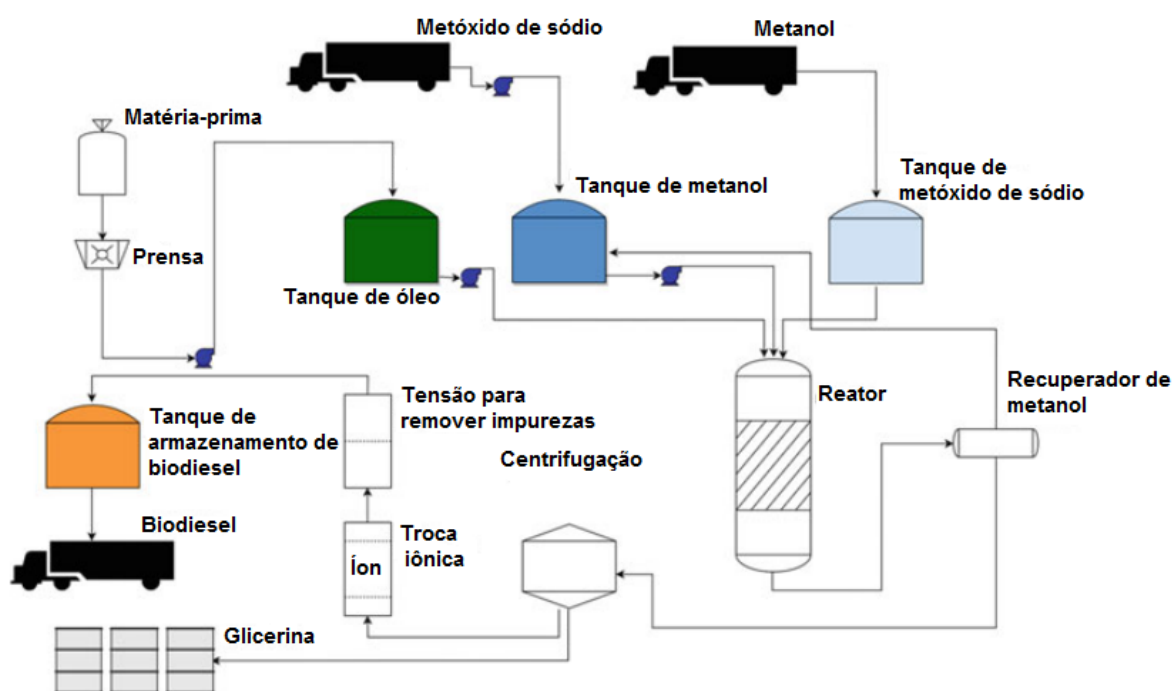


Figura 2. Esquema típico de uma instalação industrial para a produção de biodiesel (Adaptado).²⁰

Nesse tipo de produção, os catalisadores alcalinos NaOH e KOH são os mais utilizados. O primeiro pode ser encontrado facilmente para produção doméstica de biodiesel, pois é menos dispendioso, e o último, quando utilizado, gera um efluente de grande valia para aplicação como fertilizante agrícola.²⁰ Esses hidróxidos, ao serem misturados com metanol, resultam na formação dos seus respectivos metóxidos (CH_3ONa e CH_3OK) que reagirão com o óleo após o contato no reator, resultando na formação dos ésteres metílicos e os demais subprodutos.^{20,21} É válido destacar que, antes da reação ocorrer no reator, há muitas etapas envolvidas relacionadas à extração (como a aplicação de pressão e solventes) e refino do óleo vegetal, bem como no tratamento final fornecido ao meio reacional para a obtenção do biodiesel.^{21,22}

Devido a isso, pode-se definir o biodiesel como um combustível processado equivalente ao diesel derivado de fontes biológicas, preparado a partir da reação de transesterificação (reação conhecida também como alcoólise) de triacilgliceróis com metanol ou etanol na presença de catalisadores ou da esterificação de ácidos graxos. Desta reação geram-se como produtos uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina.^{20,21,23}

No contexto brasileiro, a ANP define biodiesel como um combustível renovável obtido por meio do processo químico de transesterificação, onde os triglicerídeos

pertencentes aos óleos e gorduras animal reagem com álcoois primários, como o metanol e etanol, resultando na formação de éster e glicerina. Ainda de acordo com a ANP, o éster só pode ser comercializado como biodiesel após passar por processos de purificação para adequação à especificação da qualidade, com destino principal à aplicação em motores de ignição por compressão (ciclo Diesel).²⁴

Em relação aos combustíveis derivados do petróleo, o biodiesel tem como vantagens: menores emissões de partículas cancerígenas, aumento da capacidade de lubrificação, facilidade de manuseio, transporte e armazenamento.^{1,4,25-27} A Figura 3 exibe uma típica equação química de transesterificação usando metanol.

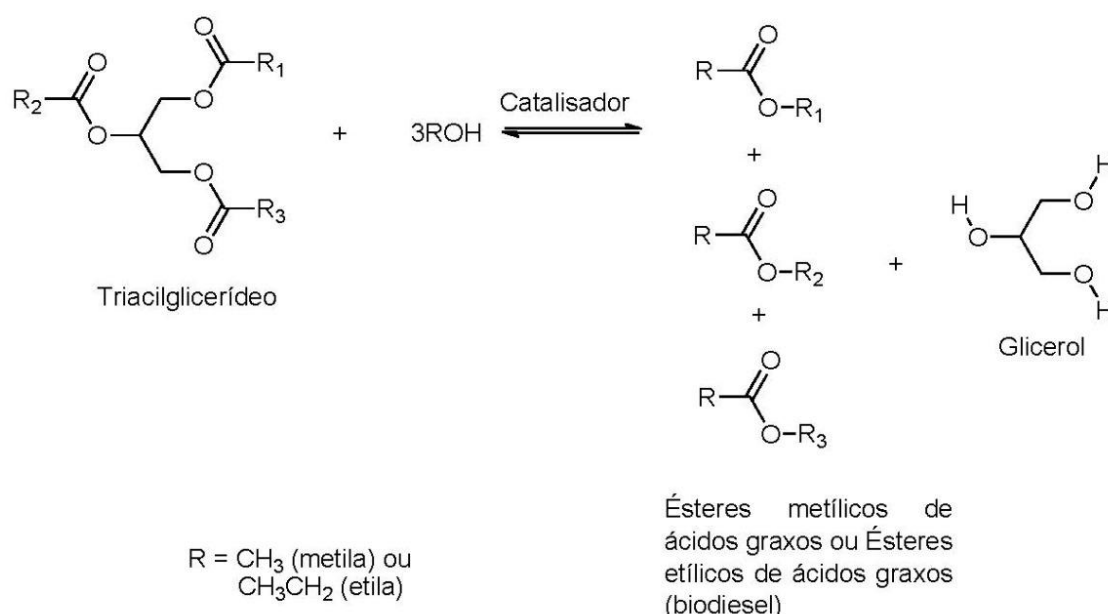
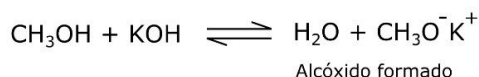


Figura 3. Reação de transesterificação de um triacilglicerol genérico utilizando um álcool de cadeia carbônica curta (metanol ou etanol) obtendo-se como produtos o biodiesel e o glicerol. A presença do catalisador na reação foi omitida (Adaptado).²⁷

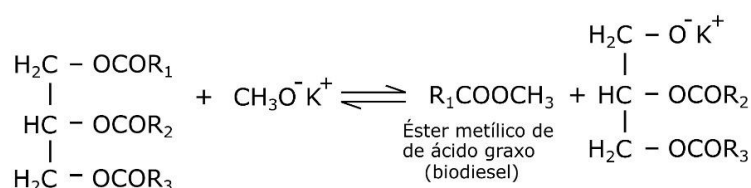
No que concerne à parte química da reação de catálise homogênea, é fundamental entender que é muito comum primeiramente reagir a base usada como catalisador (por exemplo, KOH) com o álcool de interesse (Metanol). Dessa primeira etapa, há a formação do alcóxido, que produzirá um ataque nucleofílico no átomo de carbono carbinólico do triacilglicerol, desprovido de elétrons, formando um intermediário tetraédrico (segunda etapa). Daí, a quebra da ligação entre o carbono e oxigênio do glicerídeo após a formação do intermediário resulta na formação do éster

metílico (biodiesel) e, como consequência, a formação do diacilglicerídeo, por captura do hidrogênio presente na molécula de metanol (Terceira etapa). Com a nova formação do metóxido (CH_3OK), o processo se reinicia até a completa conversão dos diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos remanescentes em ésteres metílicos e glicerol, como apresentado na Figura 4.²⁸

Primeira Etapa:



Segunda Etapa:



Terceira Etapa:

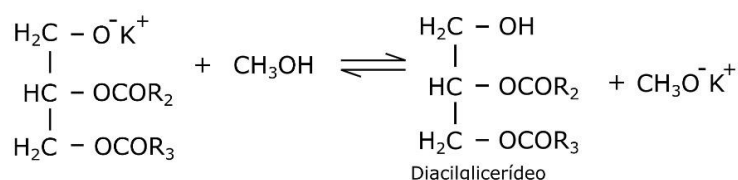


Figura 4. Mecanismo de transesterificação por catálise homogênea, catalisada por base (KOH) dividido em etapas (Adaptado).²⁸

Ainda sobre a catálise básica utilizando bases fortes inorgânicas (KOH e NaOH), esta rota apresenta várias limitações, como a elevada quantidade energética requerida para a purificação do produto, a retirada do catalisador do meio e a não reutilização. Estes pormenores trazem consigo déficits de energia e geração exagerada de resíduos químicos. Além da utilização das bases como catalisadores, há a transesterificação em meio homogêneo com a aplicação de ácidos fortes inorgânicos. Neste caso, a catálise utilizando ácidos fortes (como H_2SO_4 e HCl) processa-se a uma taxa muito lenta, o que também inviabiliza a atividade industrial.^{1,4}

Na tentativa de contornar esta realidade, diversos estudos envolvendo a busca de novos catalisadores têm sido realizados pela comunidade científica, com características diametralmente opostas aos catalisadores homogêneos citados, visando à síntese de biodiesel. Como alternativa, a catálise heterogênea tem sido bastante explorada nos últimos anos como forma de sintetizar biodiesel, sendo percebida mediante pesquisa em bases de dados como a *Web of Science*. Realizando uma

pesquisa na base de dados *Web of Science* (Março/2020), percebe-se que de 2005 para frente, há um crescimento em números de citações (Figura 5) em artigos científicos utilizando as palavras-chaves “*Heterogeneous catalysis and transesterification*”, culminando, no final de 2019, com 2783. Analisando pela ótica do número de publicações (Figura 6), de 2004 para frente, à revelia da redução das publicações nos anos de 2011 e 2015, houve um aumento significativo de artigos divulgados por ano com o termo em destaque, o que mostra a relevância do tema em questão.

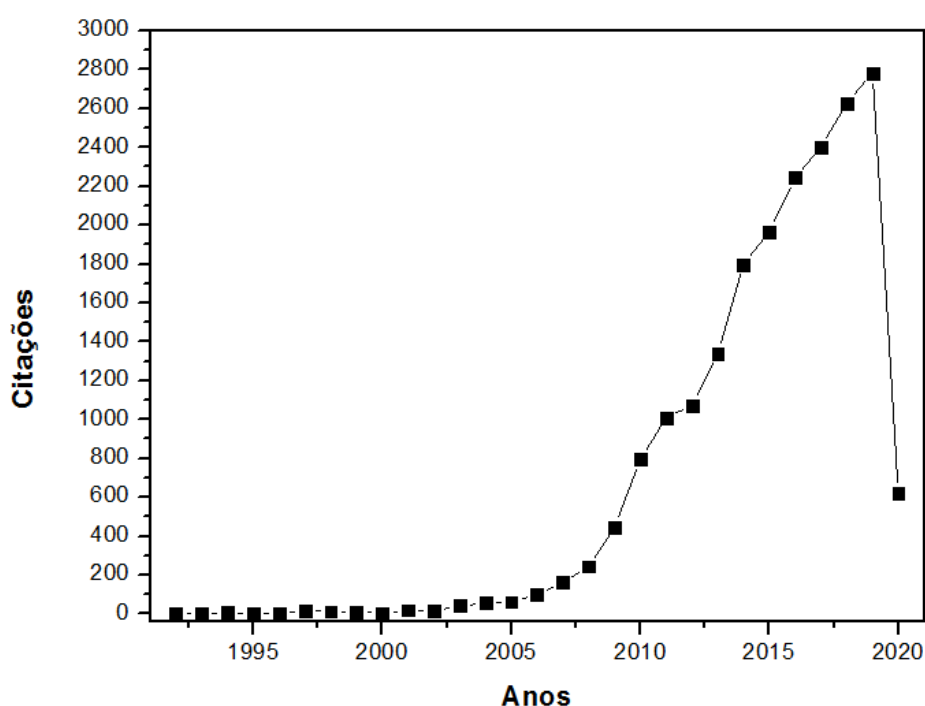


Figura 5. Número de citações do termo “*Heterogeneous catalysis and transesterification*” por ano em artigos, pesquisado na base de dados *Web of Science* (Março/2020).

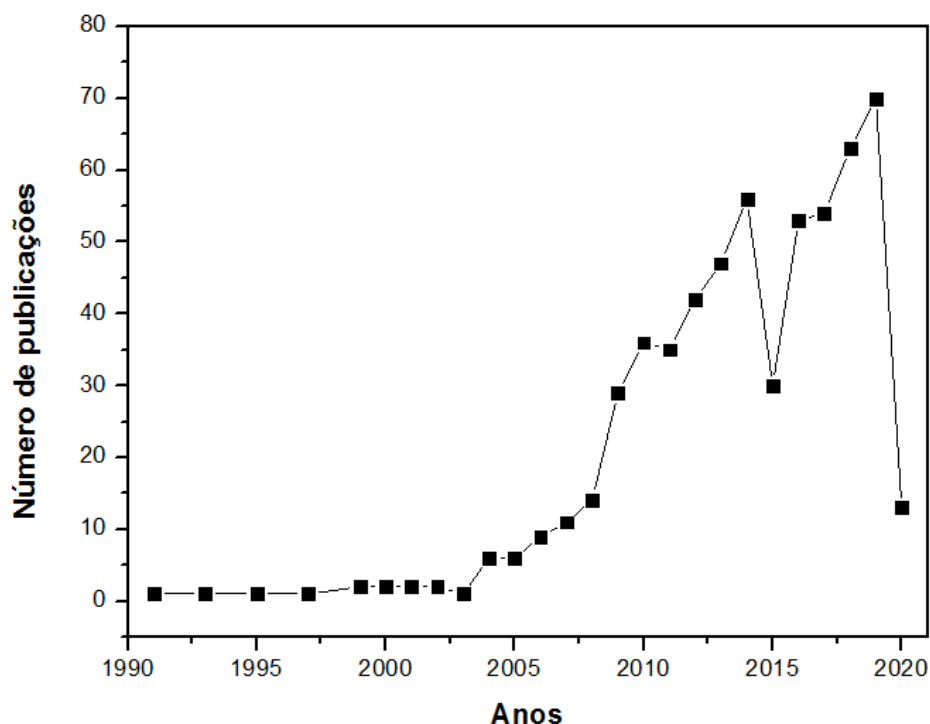


Figura 6. Número de publicações de artigos por ano com a utilização do termo “*Heterogeneous catalysis and transesterification*” pesquisado na base de dados *Web of Science* (Março/2020).

Sem dúvida, o comportamento do catalisador no meio reacional é um fator diferencial que têm levado cada vez mais os pesquisadores a ampliarem os esforços na criação de um sólido banco de dados científicos, como supracitado. Diferentemente dos catalisadores homogêneos, os heterogêneos apresentam como características positivas: a facilidade na separação do catalisador do meio reacional e a possível reutilização do catalisador em uma síntese posterior³; o que os torna muito atrativos em possíveis aplicações industriais.

Na síntese de biodiesel, a aplicação da catálise heterogênea promove reações mais lentas, se comparada com a homogênea, porém, as características listadas com respeito à parte operacional traduz-se em um processo de produção mais viável economicamente. Esses sólidos com desempenho catalítico podem ser fundamentalmente divididos em catalisadores de caráter ácido e de caráter básico.⁴ Os catalisadores de caráter ácido apresentam a vantagem de, graças às características intrínsecas, poderem ser usados em reações de esterificação e transesterificação. O catalisador básico, apesar de ser possível sua utilização em menor quantidade para a transesterificação, não é adequado para as de esterificação.³ Ainda existe outra classe de catalisadores, produzido com a combinação das funções ácidas e básicas no

mesmo material, conhecidos por catalisadores heterogêneos bifuncionais. De forma técnica, esses catalisadores apresentam ambos os sítios ativos ácidos e básicos, o que permite simultaneamente as reações de transesterificação e esterificação com elevada seletividade e conversão.^{29,30}

O mecanismo de catálise heterogênea, no entanto, se diferencia da catálise homogênea, principalmente pelo fato de ocorrer na superfície do catalisador. Utilizando como exemplo o CaO (catalisador heterogêneo de natureza básica)³¹, ao interagir o metanol com a superfície do catalisador (primeira etapa), há a polarização da ligação existente entre o hidrogênio e o oxigênio da hidroxila, ou seja, o hidrogênio interage com o oxigênio do CaO enquanto que a parte do metóxido da molécula interage com o Ca^{2+} (deficiente de elétrons) do CaO. Após esta etapa, por meio de uma reação de superfície, o metóxido ataca a carbonila do éster do triacilglicerídeo, formando um intermediário tetraédrico que, a posteriori, resulta na quebra da ligação entre o carbono e oxigênio da carbonila, resultando no éster metílico (segunda etapa). Na terceira etapa do mecanismo, o hidrogênio presente na região de alta densidade eletrônica do catalisador (O^{2-}), é capturado pelo oxigênio formando o diacilglicerídeo que será reintroduzido no mecanismo reacional em conjunto com a superfície do catalisador livre para outro mecanismo catalítico. O detalhamento do mecanismo reacional explicado pode ser visto na Figura 7.³¹

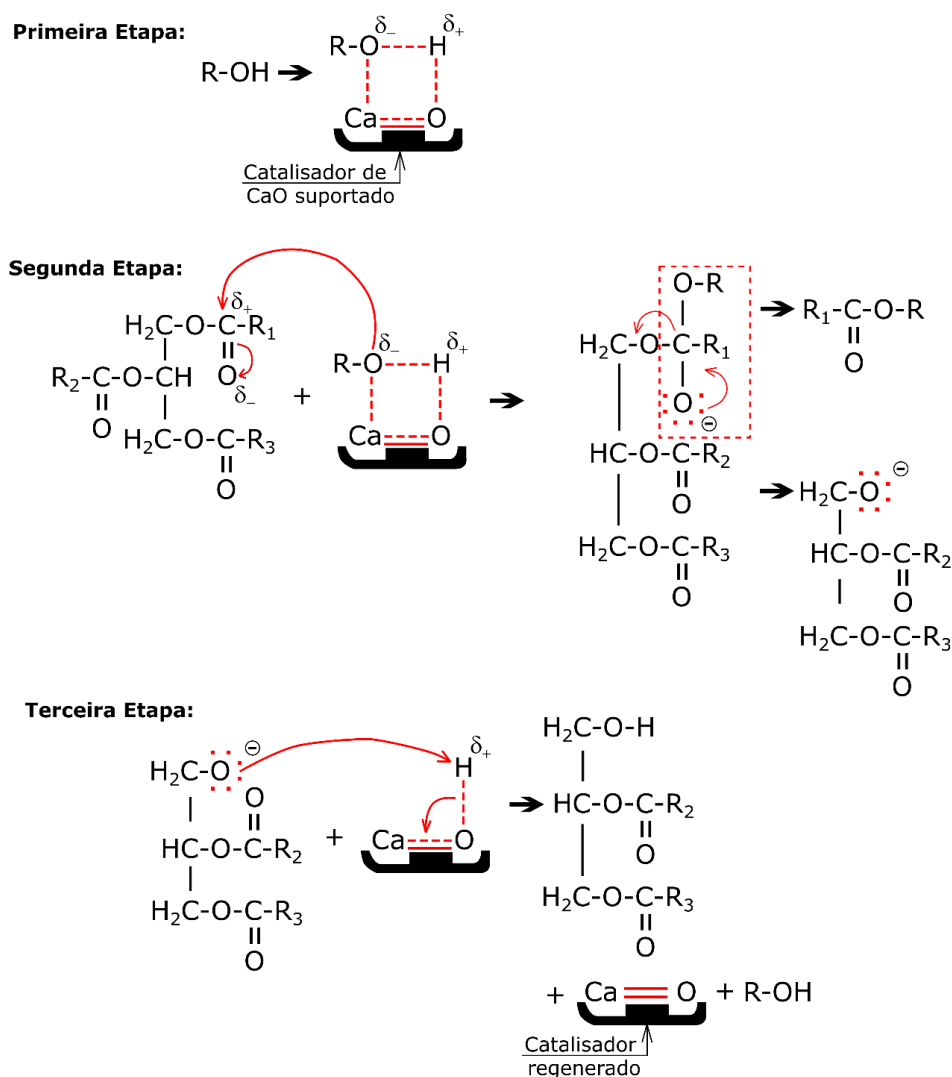


Figura 7. Mecanismo de transesterificação por catálise heterogênea utilizando CaO suportado em matriz porosa, dividido em etapas (Adaptado).³¹

Devido a essas particularidades da atuação reacional da síntese heterogênea de biodiesel, a comunidade acadêmica tem explorado bastante a temática. Dentre eles, podemos citar o estudo de Du et al. (2018)³² em que produziram biodiesel a partir de óleo de mamona e etanol utilizando catalisadores de La_2O_3 suportado em zeólitas (NaY). Foram levados em consideração os efeitos da temperatura de calcinação, concentração do catalisador, razão molar entre etanol:óleo, temperatura e o tempo reacional para a produção do éster etílico. O material catalítico sintetizado apresentou bons rendimentos na produção de ésteres etílicos (84,6 %) a partir de um estudo prévio de otimização experimental para uma quantidade de catalisador de 10 % em massa, etanol:óleo de 15:1, temperatura de reação de 70 °C em um tempo de 50 min.³²

Visando a produção de biodiesel, Al-Saadi et al. (2020)²⁹ desenvolveram catalisadores bifuncionais de SrO-ZnO/Al₂O₃ por impregnação úmida e utilizaram em reações de transesterificação e esterificação de óleo de milho e ácido oleico, respectivamente. Do trabalho, concluíram que o catalisador empregado apresentou maior atividade catalítica para a reação de transesterificação com 95,1 % de conversão e, no caso da esterificação, apresentou 71,4 %; em diferentes condições reacionais.

Dentre outros estudos onde se aplicam óxidos como catalisadores, podem-se citar o uso óxidos de zinco e uma combinação de óxidos resultante da co-precipitação de Al, Sn e Zn ((Al₂O₃)_x(SnO)_y(ZnO)_z), respectivamente. No primeiro, os autores utilizaram ZnO como catalisadores para a transesterificação do óleo oriundo da *Millettia Pinnata*.³³ A melhor conversão encontrada foi de 83 %, levando em consideração 10 % de catalisador no meio reacional, razão molar 10:1 com um tempo de 24 h com aquecimento de 120 °C.

No segundo³⁴, os pesquisadores conseguiram realizar a transesterificação do óleo de soja com álcoois de diferentes cadeias, incluindo as ramificadas. Dentre os álcoois testados, o metanol apresentou maior receptividade, com resultados de conversão acima de 80 %, utilizando 5 % de catalisador, razão mássica óleo: metanol 100:15, tempo de 4 h e ainda, apresentando boa performance na reutilização do catalisador.

Todavia, trabalhos de catálise heterogênea utilizando óxidos de metais alcalinos e alcalino terrosos, zeólitas, dolomitas e líquidos iônicos são exemplos em que as propriedades de facilitação operacional são evidenciadas. Porém, a desvantagem desses catalisadores é a menor atividade frente aos hidróxidos alcalinos por parte dos óxidos e o caráter dispendioso associado às complexas rotas de síntese de líquidos iônicos.^{4,35–39}

2.4. Carvões ativados e o processo de produção

Por conta de problemas como os relatados anteriormente em alguns tipos de catalisadores heterogêneos, a produção de novos materiais que visam a aperfeiçoar o processo e minimizar custos faz-se necessária. Assim, a síntese de catalisadores heterogêneos suportados em matrizes derivadas de materiais de biomassa torna-se interessante devido ao custo reduzido de produção e por ser fonte renovável. O uso de

materiais carbonosos porosos como suporte de catalisadores heterogêneos^{40,41} vem ao encontro desta vertente, com a aplicação, por exemplo, de carvões ativados (CAs).

Os CAs são materiais porosos, microcristalinos e não gráfiticos, constituídos majoritariamente pelo elemento químico carbono e por uma quantidade relativamente pequena de heteroátomos, como o hidrogênio e oxigênio, podendo ser preparados a partir de diferentes precursores como a madeira, casca de coco, casca de nozes, turfa, linhita e polímeros sintéticos.^{40,42-46} A presença de poros e uma desenvolvida área superficial, confere a capacidade adsorver produtos químicos indesejáveis tanto na fase gasosa quanto na líquida, efetuando a purificação ou recuperação de constituintes químicos em aplicações industriais.⁴⁰

Em geral, a preparação dos CAs é realizada por meio dos procedimentos básicos de carbonização e ativação do material escolhido.^{40,41} Na carbonização (em temperaturas que podem variar entre 200 e 800 °C), o material é decomposto termicamente em atmosfera inerte resultando na formação de um esqueleto carbonizado e compostos inorgânicos, com liberação de voláteis (CO₂, CO, CH₄ e H₂, dentre outros). Esta etapa promove a formação de poros com baixa complexidade e um material carbonoso com área superficial específica reduzida com pequena capacidade de adsorção.^{40,41,43,47} Para a síntese de um bom material carbonizado, devem-se levar em consideração parâmetros fundamentais como a natureza da matéria-prima, temperatura final aplicada, taxa de aquecimento, tempo de residência e fluxo de gás de arraste.^{40,48}

A etapa de ativação pode ser de caráter físico ou químico. A ativação física é realizada em temperaturas tipicamente na faixa 800-1000 °C, com o auxílio de gases com propriedades oxidantes (por exemplo, vapor de água e dióxido de carbono) agindo superficialmente e gerando defeitos estruturais no material carbonizado, formando micro e mesoporos com dimensões menores que 2 nm e na faixa de 2 a 50 nm, respectivamente.^{40,45,49}

A ativação química é realizada em temperaturas relativamente mais baixas (tipicamente entre 400 a 600 °C) com o auxílio de compostos químicos (por exemplo, H₃PO₄, ZnCl₂, H₂SO₄ e hidróxidos alcalinos), resultando em carvões ativados com a predominância de microporos^{40,45,48,50,51} Um material sólido poroso é qualquer sólido que contenha cavidades, canais ou interstícios e, nesses materiais, o “tamanho dos poros” é uma propriedade de grande importância para as aplicações práticas.

Conforme as distinções adotadas em documentos da União Internacional de Química Pura e Aplicada (sigla em inglês, IUPAC), os poros podem ser classificados em relação ao seu diâmetro, conforme a Tabela 3.^{51,52}

Tabela 3. Classificação dos tamanhos de poros conforme o diâmetro.^{51,52}

Classificação	Diâmetro (Φ)
Microporo	$\Phi < 2 \text{ nm}$
Mesoporo	$2 \text{ nm} < \Phi < 50 \text{ nm}$
Macroporo	$\Phi > 50 \text{ nm}$

Os processos de ativação química possuem como vantagens em relação ao processo físico: elevada área superficial específica, baixo custo energético (menores temperaturas) e aumento do rendimento do produto. Como desvantagens, têm-se o envolvimento de compostos muito corrosivos e a necessidade de etapas posteriores na lavagem do produto.⁴³ Na Figura 8, podem ser vistos os diferentes tamanhos de poros presentes em um carvão ativado.⁵³

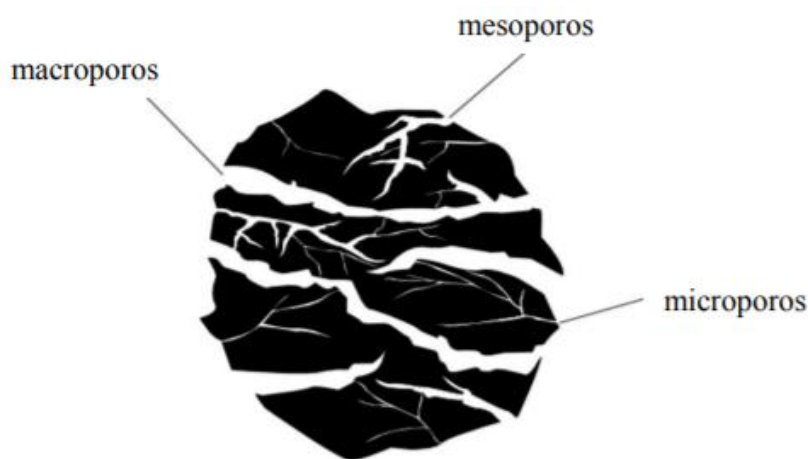


Figura 8. Diferentes tamanhos de poros presentes no carvão ativado.⁵³

Após as etapas de tratamento dos carvões que resultam em sua ativação, os estudos das características superficiais por diferentes técnicas experimentais concluem que pode haver estruturas de ligações de C, H e O formando funções orgânicas, por exemplo, dos tipos anidrido carboxílico, ácido carboxílico, fenol, peróxido cíclico,

quinona e lactona, conferindo caráter ácido-base ao carvão ativado. Essas estruturas podem ser vistas na Figura 9.⁴⁴

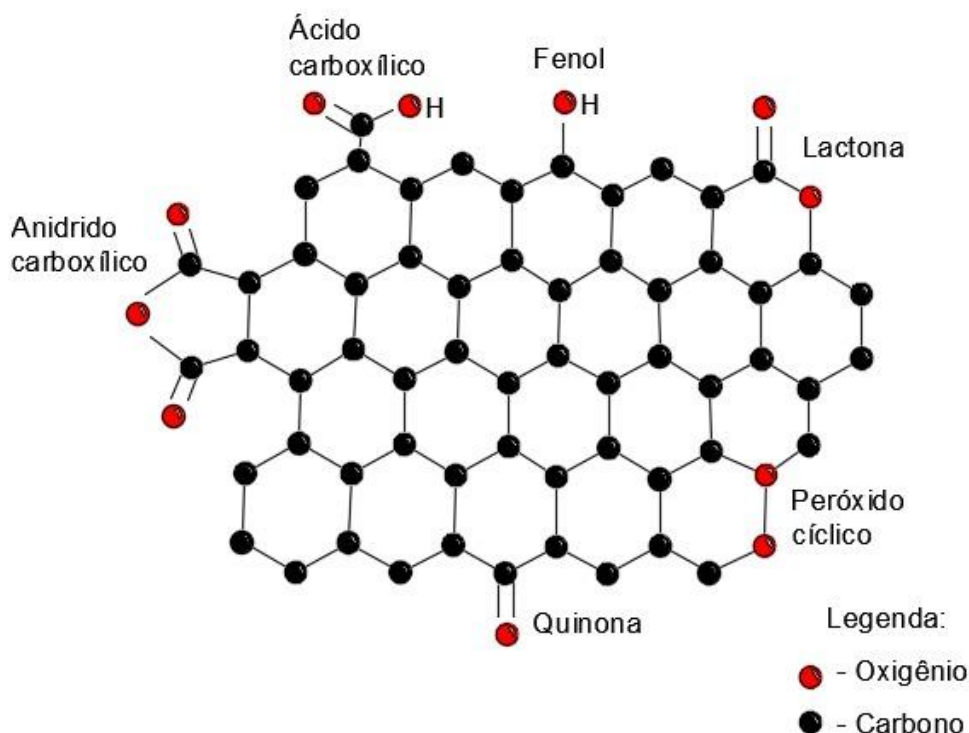


Figura 9. Grupos funcionais tipicamente presentes na estrutura química da superfície dos carvões ativados (Adaptado).^{4,44}

Adentrando na realidade econômica e ambiental de uma região, no que diz respeito ao extrativismo vegetal, a amêndoa do coco de babaçu é reconhecida como um dos principais produtos da extração vegetal no Brasil. Além das amêndoas extraídas, que podem ser utilizadas para fabricação de azeite e leite de coco babaçu, por exemplo, muitos produtos derivados dos babaçuais (*Orbignyu martiana*, *O. oleífera* ou *O. speciosa*) também contribuem para os meios de vida dos povos locais e agricultores familiares nos Estados do Maranhão, Piauí, Tocantins e Goiás. Desses produtos, destacam-se: carvão do endocarpo, farinha fabricada do mesocarpo do fruto, aplicação de folhas e estirpes em construção e artesanato, dentre outros.⁵⁴⁻⁵⁶ Com a notória importância econômica desenvolvida em torno do babaçu, o incentivo à produção de CAs partindo dos rejeitos pode ainda mais agregar valor para esse subproduto da exploração de biomassa.

De maneira análoga, os resíduos provenientes do processamento agroindustrial da noz macadâmia (endocarpo) e do café (palha de café), são cotados como potenciais resíduos aplicáveis na produção de CAs como suporte de catalisadores.^{57,58} Como o Brasil é o maior exportador mundial de café e o 2º maior consumidor, é evidente a necessidade de encontrar saídas para o reuso desse rejeito agrícola. Dentre as principais regiões e/ou estados produtores de café no Brasil, destacam-se:⁵⁹

- Minas Gerais: Maior estado produtor de café e responde por cerca de 50 % da produção. Praticamente 100 % do café produzido são arábicas e são exportados pelos portos de Santos e Rio de Janeiro;
- Espírito santo: Segundo maior produtor de café, tendo como principal produção o café conilon (robusta). As plantações de café conilon residem nas áreas mais quentes ao norte do estado (Região chamada de conilon capixaba) e as de arábica, ao sul (região conhecida como Montanhas do Espírito Santo). O café capixaba é exportado pelo porto do Vitória.
- São Paulo: Um dos estados mais tradicionais no cultivo do café. A produção exclusiva de arábica é distribuída em duas regiões; Mogiana e Centro-Oeste Paulista, que alternam fazendas com pequenas propriedades, produzindo café em áreas específicas. Pelo porto de Santos, escoam 2/3 das exportações de café do Brasil.⁵⁹

No caso da aplicação da palha de café na produção de carvões ativados, um estudo realizado por Pereira et al. (2008)⁶⁰, a título de exemplificação, revela as potencialidades do resíduo na produção do material carbonoso poroso, agregando valor a biomassa. No trabalho, a palha foi tratada com cloreto férrico na proporção em massa de 1:1 e pirolisada em forno tubular em atmosfera de N₂ nas temperaturas de 200, 280 e 400 °C por 3 h. Após a ativação do material, o cloreto foi removido por lavagem ácida com solução aquosa de HCl e água destilada até pH próximo de 7. Os carvões ativados preparados apresentaram áreas superficiais superiores a 900 m²/g e formação de poros uniformes. Os autores também observaram que, com a aplicação do cloreto férrico como agente ativante, foi possível produzir um carvão ativado a uma temperatura muito abaixo das costumeiramente reportadas (280 °C).⁶⁰

Na Figura 10, pode-se ver um esquema geral onde são elencadas as duas formas de aproveitamento da biomassa: a utilização das sementes como matéria-prima para a extração do triacilglicerol para o preparo do biodiesel e a aplicação dos resíduos lignocelulósicos na fabricação dos carvões ativados e sua posterior funcionalização/imobilização para reações de transesterificação.⁴

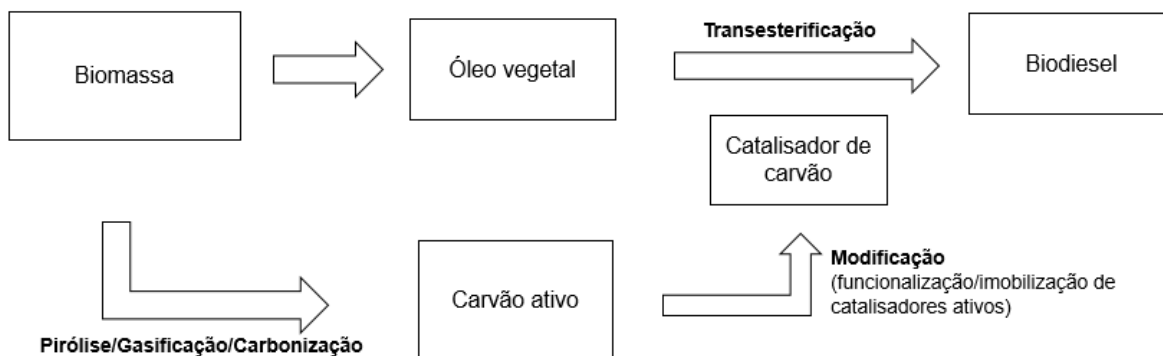


Figura 10. Representação esquemática da preparação de carvão ativado para funcionalização ou dispersão de catalisadores e a extração de óleos vegetais a partir da biomassa, para aplicações em produção de biodiesel (Adaptado).⁴

2.5. A catálise heterogênea de transesterificação/esterificação com a utilização de matrizes carbonosas

Realizando novamente uma busca na base de dados *Web of Science* (Março/2020) pelos termos “*Activated carbon and transesterification*” percebe-se, a partir de 2006, uma elevação gradual nas citações em revistas (Figura 11) com o termo pesquisado atingindo um pico máximo de 1093 citações. Analisando pelo número total de publicações (Figura 12), a partir de 2006 trabalhos com a exploração do termo pesquisado começam a ser publicados com mais frequência, atingindo um número máximo, nos anos de 2017 e 2019, mostrando a relevância do tema na última década no âmbito acadêmico.

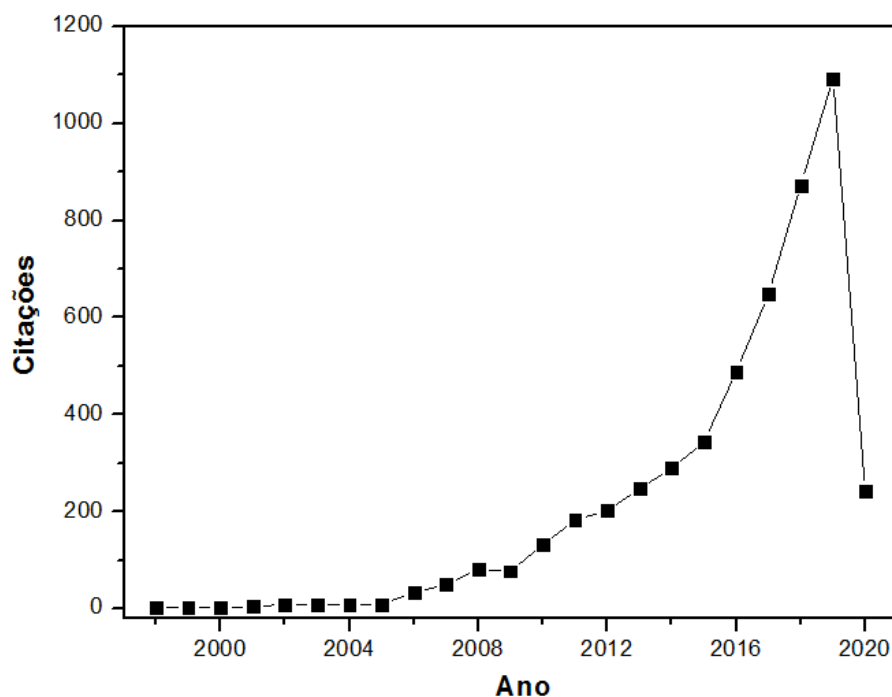


Figura 11. Número de citações do termo “*Activated carbon and transesterification*” por ano em artigos, pesquisado na base de dados *Web of Science* (Março/2020).

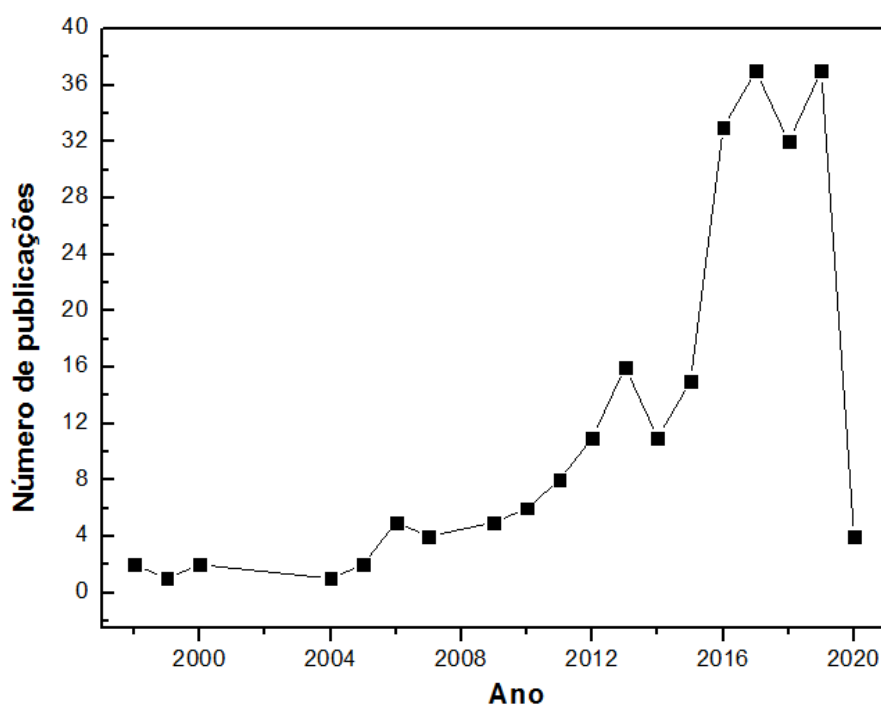


Figura 12. Número de publicações de artigos por ano com a utilização do termo “*Activated carbon and transesterification*” pesquisado na base de dados *Web of Science* (Março/2020).

Tendo em vista a importância do tema justificada pela pesquisa na base de dados, será relatado a seguir alguns trabalhos em catálise heterogênea utilizando

matrizes carbonosas funcionalizadas ou catalisadores heterogêneos suportados em matrizes de carbono das mais variadas origens.

Tran et al. (2016)⁶¹ sintetizaram um catalisador de caráter ácido através da carbonização hidrotérmica e sulfonação da xilose. Posteriormente, o catalisador foi utilizado na transesterificação de óleo de cozinha obtendo-se um rendimento máximo de 89,6 %. O catalisador foi reutilizado e percebeu-se que sua atividade reduzia cerca de 9 % a cada ciclo.

Seguindo nesta linha, Malins et al. (2016)⁶² prepararam um catalisador ácido a partir da carbonização de celulose e com posterior sulfonação do produto. O catalisador foi avaliado mediante as reações de esterificação de ácidos graxos de óleo de colza. O poder catalítico foi comparado com a resina polimérica Amberlyst-15 comercial e foi obtido um biodiesel com um teor de éster acima de 96,5 %.

Em outro estudo, Fadhil et al. (2016)⁶³, por exemplo, sintetizaram um suporte de carvão ativado a partir de garrafas de polietileno tereftalato (PET) e prepararam os catalisadores por impregnação de uma solução de acetato de potássio. Após as caracterizações, o catalisador foi aplicado na transesterificação de um óleo de amêndoa, com rendimento final de 93,21 %.

Além de ser utilizado como suporte de soluções salinas e/ou ainda ser funcionalizado com ácidos concentrados para a aplicação catalítica, o carvão ativado também pode suportar bases inorgânicas para um posterior emprego em catálise. Trabalhos como esse foram mostrados por Narowska et al. (2019)⁶⁴, ao suportar KOH em carvão ativado e aplicar na transesterificação de óleo de milho por rota metélica. No estudo, foram variados parâmetros reacionais como o tempo de reação, razão molar Óleo:Metanol e quantidade de catalisador no meio reacional para a determinação da condição ótima. O melhor rendimento encontrado foi de 92 % levando em consideração 1 h de reação, razão molar 1:3 e temperatura de 62,5 °C. Em outros ensaios utilizando compostos de potássio, Li et al. (2013)⁶⁵ prepararam catalisadores à base de K₂CO₃ suportado em carvão ativado de lignina kraft (K₂CO₃/KLC) e avaliaram a atividade catalítica em reações de transesterificação de óleo de colza e metanol. O melhor catalisador, preparado a 800 °C, promoveu um rendimento de biodiesel de 99,6 %. Ensaio posteriores de reutilização identificaram que, após 4 ciclos, o rendimento permaneceu acima de 82,1 %.

Nesse cenário, a atenção tem sido voltada para os óxidos básicos alcalino-terrosos, como CaO e MgO. No caso de MgO, são relatados aplicações como suporte ou como catalisador em várias reações orgânicas, como a transesterificação, desidrogenação de álcoois, isomerização de alquenos, dentre outras, endossam expectativas positivas.⁶⁶⁻⁷⁵ No caso específico da transesterificação, é relatado na literatura que MgO é um dos catalisadores que mostra atividade, o que torna relevante a atenção para óxidos desse tipo. Em um trabalho publicado por Zhao et al. (2010)⁷⁶, catalisadores de MgO foram dispersados em um tipo de carbono nanoporoso (NC-2), utilizando nitrato de magnésio como precursor através de impregnação. Após as caracterizações, as propriedades catalíticas foram investigadas nas reações de transesterificação de dimetil carbonato com dietil carbonato. Após a comparação com outros suportes de carbono foi concluído que o catalisador sintetizado apresentava elevada atividade catalítica e alta estabilidade.

Com a busca incessante pela aliança entre custo e benefício, o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos de baixo custo para a aplicação na síntese de biodiesel seria factível com a utilização do CaO. Além de possuir eficiência reconhecida na transesterificação sob diversas formas de investigação catalítica, é de fácil obtenção e menos dispendioso.^{1,66,77} Na Tabela 4 está exposto como exemplo alguns trabalhos envolvendo o catalisador CaO sob diferentes formas de preparo, com as condições reacionais resumidas. Pelos exemplos apresentados, constata-se os elevados valores percentuais de ésteres (%) encontrados pelos autores em reações de transesterificação visando a produção de biodiesel, o que justifica a sua aplicabilidade e eficiência.

Tabela 4. Aplicações de diferentes catalisadores à base de CaO em diversos estudos visando a produção de biodiesel.

Catalisador	Tempo	Temp. (°C)	Razão A:T*	Concentração de catalisador	Ésteres (%)**	Ref.
CaO/zeólita	1,25 h	65	30:1 mol/mol	8 % m/vol	90,89	78
C/CaO/NaOH	3 h	65	1:2 m/m	7.5 % m/m	95,12	79
CaO/silica	2 h	60	15:1 mol/mol	6.0 % m/m	94	80
CaO-NPs	70,52 min	65	10,37:1 mol/mol	1,5 % m/m	96,2	81
Li-CaO	1 e 2 h	65	12:1 mol/mol	5 % m/m	> 99	82
CaO/zeólita	30 min	60	6:1 mol/mol	6 % m/m	97,8	83
CaO/Al ₂ O ₃	4 h	65	11:1 mol/mol	1 % m/m	89,9	84
CaO	1 h	65	< 2 mol/mol	0,7 g/9,4 g de óleo	70	85
CaO/γ-Al ₂ O ₃	15 h	60	12:1 mol/mol	0,5 % m/m	94,3	86
CaO	10 min	48,3	10,9:1 mol/mol	0,96 % m/m	96,16	87
					(±0,03)	
MgO/CaO***	70 min	70	15:1 mol/mol	6 % m/m	96,2	88
CaO	6 h	65	15:1 mol/mol	7,5 % m/m	90	89
CaO	6 h	65	15:1 mol/mol	5 % m/m	97	90

*A:T; Álcool: Triacilglicerol;

** Ésteres (%): obtidos por diferentes vias de caracterização;

***Neste estudo foi utilizado etanol como reagente. Nos demais, utilizou-se metanol

Além dos trabalhos reportados na Tabela 4, alguns estudos interessantes com o uso de CaO podem ser destacados. Rabie et al. (2019)⁹¹, por exemplo, sintetizaram um catalisador à base de diatomita doméstica suportada por CaO/MgO com altas áreas superficiais específicas (aproximadamente 135 m²/g). Após diversos estudos com variações operacionais na síntese, constataram que o rendimento máximo obtido de biodiesel foi de 96,47 % na temperatura de 90 °C por 2 h de reação com uma concentração de catalisador de 6 % e razão molar 1:15 entre óleo:metanol. Vale ressaltar que o óleo usado no estudo, sendo o residual de fritura, possui apelo ambiental satisfatório, em conjunto com o sólido catalítico produzido sendo de baixo custo.

Buscando a produção de biodiesel por meio de um processo contínuo, Kouzu et al. (2018)⁹² aplicaram CaO produzido a partir da calcinação de calcário em pó sob fluxo de argônio por 2 h, na transesterificação do óleo de colza com metanol utilizando um reator de tanque agitado continuamente, caracterizado por fluxo perfeitamente misturado. Com esse tipo de operação, os autores identificaram um rendimento de 90 % e que a limitação do rendimento poderia ser aliviada pela multiplicação dos reatores de tanque em série. Outra novidade atrelada a esse trabalho é a possibilidade de reciclagem do catalisador de CaO em glicerofosfato de cálcio, aplicado como produto farmacêutico e alimentar com alto valor agregado.

Ampliando a perspectiva de utilização do CaO em matrizes carbonosas, em um trabalho reportado na literatura, Zu et al. (2010)⁷⁷ sintetizaram uma série de catalisadores de CaO suportados em diferentes materiais carbonosos porosos e testados na transesterificação de triacetina com metanol. Foi possível perceber que todos os catalisadores suportados apresentaram-se eficientes na atividade catalítica e que vários fatores poderiam influenciar na atividade, como o tipo de suporte carbonoso, a concentração de CaO impregnado, etc.

Seguindo a aplicabilidade de CaO suportado em carvões ativados, Wan et al. (2011)⁹³ utilizaram um catalisador sintetizado a base de CaO em carvão ativado partindo de impregnação úmida do sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no carvão seguida da secagem do material e tratamento térmico a 540 °C. Nos ensaios de catálise com óleo de palma, foram levados em consideração tempo de reação, razão molar (metanol/óleo) e quantidade de catalisador, para a construção de uma superfície de resposta para a determinação da condição ótima para o melhor rendimento. Após o desenvolvimento do trabalho, concluíram que a condição ótima para a transesterificação foi com a temperatura de 190 °C, razão molar de 15:1 e tempo reacional de 1 h e 20 min, para apresentar um teor em ésteres metílicos de 80,98 %, com o desempenho do catalisador mantido por mais 2 ciclos.

Graças à versatilidade da utilização de CaO, é possível encontrá-lo e trabalhar com o catalisador das mais variadas formas. Em um trabalho especificado na Tabela 4, Hadiyanto et al. (2017)⁷⁹ extraíram CaO por calcinação a 900 °C por 3 h da concha de mexilhão verde e produziram um catalisador com a imersão de CaO extraído + carvão ativado em solução aquosa de NaOH a 30 % em massa. Após a secagem, o material foi tratado termicamente a 500 °C por 1 h. Após vários ensaios de catálise, os autores encontraram um rendimento de 95,12 % com uma concentração de catalisador de 7,5 % em massa em relação ao óleo usado, razão mássica metanol:óleo de 0,5:1; com tempo de 3 h, a 65 °C.

Os exemplos listados indicam diferentes possibilidades para o preparo desses catalisadores derivados de cálcio utilizando matrizes carbonosas. Como já se conhece, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ é uma base fraca, com isso, o contato de íons Ca^{2+} com o ânion OH^- resulta na precipitação dessa base. Ao associar sais de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na presença de meio básico em excesso, inequivocamente haverá a sua precipitação, devido a sua baixa constante de produto de solubilidade ($K_{\text{psCa}(\text{OH})_2} = 6,5 \cdot 10^{-6}$).⁹⁴ No que tange à síntese

de óxidos, a precipitação do metal de interesse na forma de base, utilizando NH_4OH e/ou NaOH , e a posterior conversão em óxidos por tratamentos térmicos é uma metodologia comumente empregada e passível de ser realizada.⁹⁵

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desta tese é a investigação sobre a síntese, caracterização e aplicações de catalisadores heterogêneos suportados em materiais de carbono. Os materiais carbonosos analisados incluem um carvão ativado comercial e o carvão em pó preparado a partir da palha de café. No caso dos catalisadores suportados, as espécies ativas são o óxido de Ca e carbonatos dos metais Li, Na e K. Os materiais produzidos foram testados como catalisadores na síntese de biodiesel a partir do óleo de soja com metanol.

3.2. Objetivos específicos

- ✓ Síntese de catalisadores heterogêneos na forma de compósitos constituídos de partículas de CaO dispersas em materiais carbonosos porosos (carvão ativado comercial), utilizando diferentes agentes precipitantes (NaOH e NH_4OH) e NaOH como constituinte do catalisador, fixando a relação em massa entre Ca e carvão ativado.
- ✓ Síntese de catalisadores heterogêneos partindo de carvão de palha de café, por impregnação úmida com hidróxidos alcalinos de Li, Na e K. No caso da impregnação com NaOH, foi investigada a variação na quantidade de base.
- ✓ Caracterização física, química e estrutural de todos os catalisadores heterogêneos produzidos por meio de técnicas como: difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC, sigla em inglês para *differential scanning calorimetry*) análise textural, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, sigla em inglês para *Fourier-transform infrared spectroscopy*) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido de ^{23}Na e ^7Li .
- ✓ Avaliação da atividade catalítica dos diversos catalisadores produzidos em reações de transesterificação utilizando óleo de soja e metanol, com

caracterização dos biodieseis produzidos utilizando a técnica de espectroscopia de RMN de ^1H em solução.

- ✓ Avaliação do teor dos metais Na e Ca lixiviados nas amostras de biodieseis produzidos pelos catalisadores sintetizados utilizando como suporte o carvão ativado comercial.
- ✓ Estudos das atividades catalíticas na reutilização dos catalisadores a partir do percentual de conversão em ésteres metílicos pela técnica de RMN de ^1H em solução, bem como na caracterização dos catalisadores após a reutilização por diferentes técnicas como: DRX, TG e RMN de ^{23}Na e ^7Li no estado sólido.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Para a síntese de biodiesel, foram utilizados óleo de soja comercial (Marca Liza[®]) e metanol P. A. com 99,8 % de pureza (Obtido da Proquímios[®]). Para a preparação dos catalisadores e outros ensaios experimentais, foram usados os seguintes materiais: carvão ativado comercial (CA, obtido da Merck[®]), hidróxido de sódio P. A. (NaOH, obtidos da Proquímios[®] com 97 % de pureza, da Vetec[®] com 99 % de pureza, e da Neon[®] com teor de pureza de 97 %), hidróxido de potássio P. A. com pureza mínima de 85 % (KOH, obtido da Dinâmica[®]), hidróxido de lítio P. A. (obtido da Vetec[®]), carbonato de potássio anidro P. A. com pureza de 99,0 % (K₂CO₃, obtido da Vetec[®]), carbonato de sódio anidro P. A. com dosagem de 99,5 % (Na₂CO₃, obtido da Isofar[®]), carbonato de lítio P. A. (Li₂CO₃, obtido da Merck[®]), carbonato de cálcio P. A. com pureza mínima de 99 % (CaCO₃, obtido da Merck[®]), solução concentrada de hidróxido de amônio de concentração mássica percentual de 24-26 % (NH₄OH, obtido da Dinâmica[®]), nitrato de cálcio tetrahidratado P. A. com dosagem na faixa de 99-103 % (Ca(NO₃)₂·4H₂O, obtido da Isofar[®]), hidróxido de cálcio P. A. com teor mínimo de 95 % (Ca(OH)₂, obtido da Vetec[®]), óxido de cálcio P. A. com 99,9 % de pureza (CaO, obtido da Sigma-Aldrich[®]) e clorofórmio deuterado com 99,8 % de D (CDCl₃, obtido da Sigma-Aldrich[®]) com 1 % v/v de Tetrametilsilano (TMS).

4.2. Métodos experimentais

4.2.1. Síntese de compósitos contendo partículas de CaCO₃ dispersas em carvão ativado comercial (amostras CA _CaCO₃)

A impregnação de nitrato de cálcio em CA ocorreu da seguinte forma: foi pesado separadamente cerca de 30 g de CA e cerca de 7,5 g de CaCO₃ em um béquer (correspondendo a 10 % em relação a massa de CA). Após a pesagem desses materiais, pesou-se em um béquer 14,5 g de HNO₃ concentrado, necessário para reagir completamente com o CaCO₃, para formar Ca(NO₃)_{2(aq)} em solução.⁹⁶ O ácido foi

adicionado lentamente com auxílio de água destilada no béquer contendo o CaCO_3 até a completa dissolução. A solução foi transferida para o béquer contendo o CA e agitada magneticamente por 2 h. Após a homogeneização, a amostra foi inserida em uma estufa na temperatura aproximada de 100 °C para a evaporação do solvente.

Após a secagem, o material foi inserido em uma barquinha de alumina e tratado termicamente em um forno tubular de quartzo (Figura 13) a 200, 400, 600 e 800 °C por 2 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera de argônio. Após o tratamento térmico as amostras foram rotuladas com o código CA_ CaCO_3 _T, sendo T as referidas temperaturas de tratamento térmico aplicadas na amostra impregnada.



Figura 13. Forno tubular de quartzo utilizado no preparo das amostras CA_ CaCO_3 .

4.2.2. Síntese de catalisadores à base de CaO dispersos em carvão ativado comercial (amostras Ca_CA e Na_CA_CA)

Os catalisadores Ca_CA foram preparados de acordo com três rotas experimentais diferentes. Nas duas primeiras rotas, o método de co-precipitação foi empregado^{95,97,98}, usando NaOH (rota 1) ou NH_4OH (rota 2) como agentes precipitantes. O terceiro método (Catalisadores Na_CA_CA) envolveu o uso de NaOH como constituinte do material sintetizado a uma concentração mássica fixa de 30 % (rota 3), em relação à massa total de reagentes sólidos ($\text{NaOH} + \text{CaO} + \text{CA}$) utilizados. Em todos os casos, o teor nominal de Ca foi ajustado na concentração mássica de 50 % em relação ao peso da soma entre o carvão ativado (CA) e o Ca da fonte utilizada

na preparação dos catalisadores.

Para as rotas de co-precipitação, o sal $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ P. A. e o carvão ativado comercial foram pesados com uma razão mássica de 1:1 entre Ca^{2+} : CA em uma balança analítica. Posteriormente, o $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em água destilada (cerca de 115 mL) e agitado magneticamente à temperatura ambiente em conjunto com o CA, enquanto uma solução aquosa de NaOH dissolvido em 80 mL de água destilada (rota 1), ou uma solução concentrada de NH_4OH (concentração mássica percentual na faixa de 24-26 %, rota 2) foram gotejadas lentamente na mistura. Após o gotejamento estar completo (quantidade estequiométrica de NaOH para a precipitação total de Ca como hidróxido ou 176 mL de solução de NH_4OH até $\text{pH} \pm 13$), o sistema foi mantido sob agitação por cerca de 1 h. Após esta etapa, o material foi filtrado com o auxílio de uma bomba de vácuo, lavado com água destilada e seco em uma estufa a 100 °C.

Para a rota 3, NaOH foi dissolvido em 50 mL de água destilada em um béquer de Teflon, com a ajuda de agitação magnética, em uma quantidade ajustada de modo a dar uma concentração mássica de 30 % em relação ao peso total dos reagentes utilizados (NaOH + CaO + CA). Após dissolução, CaO foi adicionado em uma quantidade representando cerca de 50 % da concentração mássica de Ca da soma CA + Ca e, finalmente, foram adicionados o CA. Após a adição de todos os reagentes, foram adicionados mais 50 mL de água destilada e o sistema continuou a ser agitado magneticamente por cerca de 1 h. Após este passo, a mistura foi seca em estufa a 100 ° C. Na Tabela 5 são informadas as quantidades aproximadas de cada material utilizado nesta etapa.

Tabela 5. Quantidades aproximadas em massa ou volume de cada reagente utilizado no preparo dos catalisadores nas 3 rotas experimentais.

Reagentes	Quantidades de reagentes utilizados nas diferentes rotas		
	Rota 1	Rota 2	Rota 3
CA	3,35 g	5,02 g	4,41 g
NaOH	6,82 g	-	4,50 g
CaO	-	-	6,15 g
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	19,72 g	29,61 g	-
NH_4OH	-	176 mL	-

Após a secagem e resfriamento em temperatura ambiente, as amostras preparadas de acordo com as rotas 1 e 2 foram tratadas termicamente a 800 °C por 3

h; de forma análoga, as amostras preparadas pela rota 3 foram também tratadas termicamente nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C por 3 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, sob fluxo de argônio em um forno tubular (Jung®). A Figura 14 mostra o forno (Jung®) onde os catalisadores passaram pelos tratamentos térmicos. As nomenclaturas utilizadas para identificar cada catalisador preparado estão indicadas na Tabela 6.



Figura 14. Forno tubular onde todos os catalisadores passaram por diferentes tratamentos térmicos.

Tabela 6. Nomenclatura dos catalisadores de acordo com o método de preparação.

Catalisadores	Detalhamento da síntese*
CA	Carvão ativado
Ca_CA_1_800	Co- precipitação com NaOH
Ca_CA_2_800	Co-precipitação com NH ₄ OH
Na_Ca_CA_800	Mistura de CaO + NaOH + CA
Na_Ca_CA_700	Mistura de CaO + NaOH + CA
Na_Ca_CA_600	Mistura de CaO + NaOH + CA
Na_Ca_CA_500	Mistura de CaO + NaOH + CA
Na_Ca_CA	Mistura de CaO + NaOH + CA

* Com exceção do CA e da amostra como preparada Na_Ca_CA, todas as demais amostras preparadas foram tratadas termicamente por 3 h sob fluxo de argônio.

4.2.3. Síntese de catalisadores à base de carbonatos de Li, Na e K dispersos em carvão obtido da palha de café carbonizada (amostras PCC_Li, PCC_Na e PCC_K)

4.2.3.1. Carbonização da biomassa de palha de café

A palha de café foi lavada com água corrente e seca em estufa a 100 °C. Após a secagem, a palha de café foi carbonizada em um forno tubular (Jung[®], Figura 14) a 700 °C por 1 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em cadinhos inertes (de concreto ou alumina) em atmosfera de argônio. Após esse procedimento, o material carbonizado foi macerado e peneirado em uma peneira de metal de 30 mesh até a obtenção de um carvão em pó, para posteriormente ser devidamente guardado em frasco rotulado. Esse material foi denominado PCC (palha de café carbonizada).

4.2.3.2. Impregnação da PCC com LiOH, NaOH e KOH e preparo dos catalisadores com partículas de carbonatos dispersas na PCC (amostras PCC_Li, PCC_Na e PCC_K)

Após a carbonização e peneiramento, o carvão da biomassa de palha de café foi imerso sob agitação magnética por cerca de 2 h em temperatura ambiente, em uma solução aquosa alcalina contendo, separadamente, os hidróxidos de Li, Na e K, na razão mássica de 1:1 (PCC:MOH, sendo M = Li, Na ou K) em béqueres de teflon. Após a impregnação, os béqueres foram inseridos em uma estufa a 100 °C até a secagem do material. No caso do NaOH, o mesmo procedimento foi realizado para as razões mássicas de 1:2 e 1:3 (PCC:NaOH).

Após secagem em estufa, os sólidos foram inseridos, separadamente, em cadinhos de alumina e tratados termicamente em um forno tubular (Jung[®], Figura 14) na temperatura de 700 °C por 1 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em atmosfera de argônio. A Tabela 7 informam os valores de massa aproximados das bases e da PCC utilizados, a nomenclatura dos catalisadores e um resumo da síntese. Utilizando como exemplo os catalisadores preparados com diferentes razões mássicas de PCC:NaOH (1:1, 1:2 e 1:3), a nomenclatura da amostra 1:2 é: PCC_Na_1_2. Para as outras, o raciocínio é análogo.

Tabela 7. Quantidades aproximadas em massa utilizadas no processo de impregnação da PCC com as bases NaOH, LiOH e KOH no preparo dos catalisadores constituídos por carbonatos de Na, Li e K suportados no carvão.

Catalisadores	Quantidades em massa (g) de cada material e resumo da síntese		
	PCC	Base	Resumo da síntese*
PCC_Na_1_1	3,03	3,03	Impregnação na proporção em massa de 1:1
PCC_Na_1_2	3,03	6,08	Impregnação na proporção em massa de 1:2
PCC_Na_1_3	9,03	27,09	Impregnação na proporção em massa de 1:3
PCC_Li_1_1	6,01	6,00	Impregnação na proporção em massa de 1:1
PCC_K_1_1	6,01	6,01	Impregnação na proporção em massa de 1:1

*Todas as amostras preparadas foram tratadas termicamente a 700 °C por 1 h sob fluxo de argônio.

4.2.4. Síntese dos biodieseis utilizando os catalisadores preparados

Os ensaios catalíticos para todos os catalisadores foram realizados à pressão atmosférica sob refluxo, utilizando o aparato ilustrado na Figura 14b, levando em consideração as seguintes condições reacionais, baseadas na literatura⁷⁹: temperatura da reação: 60 ° C; razão mássica metanol: óleo de soja de 0,5: 1; tempo de reação: 3 h. No caso dos catalisadores preparados à base de Ca, o teor em massa de catalisador em relação ao óleo no meio reacional foi de 7,5 %. No caso dos catalisadores preparados utilizando a PCC, o teor de massa do catalisador foi variado, da seguinte forma: para o conjunto de catalisadores PCC_Na, foi fixado o percentual em massa do catalisador para 3 %; para os catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1 o percentual em massa do catalisador foi variado em 1, 3 e 5 %. Para o início da reação, o óleo de soja foi pré-aquecido em chapa aquecedora na temperatura aproximada de 60 °C enquanto a mistura catalisador + metanol foi agitada magneticamente com auxílio de um agitador magnético em uma faixa média de tempo de 20-25 min (Figura 15a). Após este procedimento, o óleo pré-aquecido foi adicionado à mistura metanol + catalisador e acoplado ao sistema de refluxo para dar início à reação de transesterificação (Figura 15b).



Figura 15. Ilustração típica do aparato laboratorial para a síntese de biodiesel apresentada neste trabalho. (a) Agitação magnética em temperatura ambiente da mistura metanol + catalisador. (b) Reação de transesterificação entre o óleo de soja e metanol com uso do catalisador sob refluxo.

Após o final das reações, o meio reacional foi centrifugado (conforme ilustrado na Figura 16) para separação do catalisador. A fase menos densa (contendo biodiesel) foi coletada e aquecida por 2 h em banho-maria a 80 °C (com auxílio de um tubo de ensaio, no caso dos catalisadores à base de Ca) para a eliminação de metanol remanescente. No caso dos biodieseis sintetizados com o uso dos catalisadores preparados a partir da PCC, todos foram aquecidos a 80 °C por cerca de 1 h e 20 min em banho-maria (com auxílio de um béquer, vide Figura 17), com exceção do biodiesel preparado com o uso do catalisador PCC_Na_1_1 (a 1% em massa em relação a massa de óleo), devido a formação de menor quantidade da fase menos densa. Posteriormente, os biodieseis foram submetidos à análise de ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H , e a fase mais densa (contendo glicerol) foi descartada.

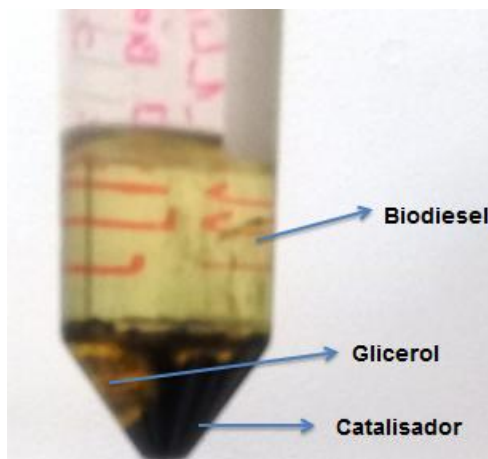


Figura 16. Meio reacional centrifugado após a reação de transesterificação. A fase menos densa é composta pelo biodiesel, a fase mais densa pelo glicerol e, localizado na parede do tubo, um dos catalisadores heterogêneos típicos preparados neste trabalho.

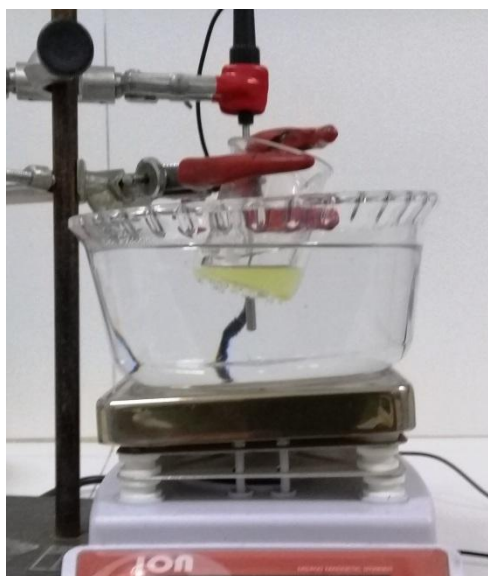


Figura 17. Aparato típico para aquecimento em banho-maria dos biodieseis preparados com os catalisadores de PCC_Na, PCC_K e PCC_Li. Para os biodieseis preparados com os catalisadores de Ca_CA e Na_Ca_CA o procedimento foi análogo, com a diferença do uso de tubos de ensaio para a residência do biodiesel durante o aquecimento.

4.2.5. Ensaios de reúso dos catalisadores

Nos testes de reutilização dos catalisadores, no caso dos catalisadores de Ca, o mais eficiente (Na_Ca_CA_800) foi removido do meio por meio de raspagem com o auxílio de uma espátula, armazenado em uma estufa a 100 °C por cerca de 16 h e reutilizado em mais dois ciclos nas mesmas condições reacionais. Para os

catalisadores preparados com a PCC, somente os catalisadores PCC_Na_1_2 (concentração de 3 % em massa em relação ao óleo), PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1 à concentração de 5 % em massa em relação ao óleo no meio reacional foram reutilizados em outros ciclos reacionais, sendo removidos do meio reacional e mantidos em estufa de maneira similares. Algumas amostras de biodieseis preparados em ensaios de reutilização dos catalisadores à base de PCC e carbonatos não passaram pela etapa de aquecimento, antes de serem submetidas à análise de RMN de ^1H , uma vez que nos ensaios de reutilização foram obtidas menores quantidades da fase menos densa e a possível presença de metanol não influenciaria na análise de RMN de ^1H .

4.2.6. Métodos de caracterização

4.2.6.1. Difração de raios-X (DRX)

Os experimentos de DRX foram realizados em temperatura ambiente com as amostras na forma de pó em um difratômetro de raios-X Shimadzu, modelo XRD-6000, operando a 40 kV a 30 mA. O ângulo de difração (2θ) foi variado entre 10 e 90° em intervalos de 0,02°, com radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

4.2.6.2. Análises texturais

As estruturas porosas das amostras foram investigadas por experimentos de adsorção de N_2 em 77 K, utilizando o equipamento Autosorb-1, da Quantachrome, junto com o software integrado. As áreas superficiais específicas (ASE) dos catalisadores foram determinadas utilizando o método proposto por Brunauer, Emmett e Teller (BET)⁹⁹, utilizando de 5 a 11 pontos de pressão relativa (P/P_0) na faixa de 0,003 a 0,31. As amostras foram purgadas sob vácuo em 120 °C (para todos os catalisadores) ou 200 °C (para o CA) por cerca de 2,5 h.

4.2.6.3. Termogravimetria (TG) e determinação do teor de cinzas

As curvas de TG foram registradas no equipamento TGA-50H da Shimadzu; as amostras (com massa de cerca de 10 mg) foram aquecidas (em alguns casos com alumina) em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min da temperatura ambiente até próximo de 1000 °C em atmosfera oxidante (O_2) a uma taxa de 50 mL/min. A

determinação do teor de cinzas dos catalisadores provenientes foram realizadas pela curva de TG, através da medida do teor de massa residual a 750 °C. A determinação das fases ativas de CaO e Na₂CO₃ nos catalisadores Ca_CA foram realizadas através da subtração do teor de cinzas das amostras pelo teor de cinzas do CA. Para a amostra Na_Ca_CA_800, o teor de CaO e Na₂CO₃ foi determinado assumindo que a razão em massa de Na/Ca utilizada na síntese é invariável. Para as amostras PCC_Na, PCC_Li e PCC_K, a determinação dos teores de cinzas foram análogas às amostras anteriores. Os teores de carbonatos foram determinados por meio da subtração da contribuição do teor de cinzas da PCC.

4.2.6.4.. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas de DSC para as amostras Na_Ca_CA foram registradas da temperatura ambiente até cerca de 500 °C em um equipamento DSC, modelo DSC-50 da Shimadzu, usando um porta amostra de alumínio vedado sob fluxo de argônio (50 mL/min) e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O instrumento foi calibrado usando os padrões de índio e zinco.

4.2.6.5. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR das amostras estudadas foram registradas em transmitância na região do infravermelho-médio (650-4000 cm⁻¹), usando o método de reflexão total atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflectance*) com um espectrômetro da Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR/FT-NIR, com um total de 16 scans acumulados, para as amostras de Ca_CA, Na_Ca_CA e para o CA. Para as amostras PCC_Na, PCC_Li e PCC_K, os espectros foram registrados também em transmitância na região do infravermelho-médio (650-4000 cm⁻¹), utilizando um espectrômetro da Agilent Technologies, modelo Cary 630 FTIR, com um total de 250 scans acumulados, com correção de fundo com um total de 128 scans.

4.2.6.6. Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas com dois microscópios eletrônicos de varredura com alto vácuo, da Shimadzu[®] SS-550 (com voltagem de aceleração de 15

kV) e da Jeol® JSM-6610LV (com voltagem de aceleração de 25 kV) utilizando um filamento de tungstênio. As imagens foram registradas com ampliação de 1800× utilizando um detector secundário de elétrons.

4.2.6.7. Espectroscopia de RMN de ^{23}Na e ^7Li no estado sólido

Os catalisadores contendo Na e Li foram caracterizados por experimentos de RMN ^{23}Na e ^7Li no estado sólido. Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Varian/Agilent VNMR 400 MHz, com campo magnético de 9,4 T, operando nas frequências de 105,8 e 155,34 MHz para ^{23}Na e ^7Li , respectivamente. As amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia com 4 mm de diâmetro para experimentos de rotação em torno do ângulo mágico (MAS, do inglês *Magic Angle Spinning*) na frequência de 14 kHz. Foram realizados experimentos de excitação por pulso único com aplicação de pulsos com durações de 1,0 e 3,1 μs para ^{23}Na e ^7Li , respectivamente. Os tempos de repetição (d1) utilizados foram de 2,0 e 15 s para ^{23}Na e ^7Li , respectivamente, escolhidos baseados em experimentos prévios realizados de variação do d1, até a completa saturação do sinal. Foi utilizada uma janela espectral de 100 kHz para ^{23}Na e 250 kHz para ^7Li , e tempos de aquisições de 61,44 e 10,24 ms, com aquisições de 224 e 4 transientes para ^{23}Na e ^7Li , respectivamente.

Os espectros foram processados no programa ACD/NMR Processor Academic Edition versão 12.01¹⁰⁰, obtidos por transformada de Fourier do decaimento livre de indução (FID, do inglês *Free Induction Decay*). Para as amostras de Na_Ca_CA, os espectros foram processados sem a necessidade da utilização de apodização exponencial, com preenchimento de 8192 pontos; para as amostras de PCC_Na, os espectros foram processados utilizando uma apodização exponencial com LB = 25 Hz e preenchimento de 8192 pontos; para as amostras de PCC_Li os espectros foram processados utilizando uma apodização exponencial com LB = 1 Hz e preenchimento de 4096 pontos. Os deslocamentos em frequência (δ), no caso do ^{23}Na , foram referenciados com relação a solução aquosa de NaCl, usando NaCl sólido (deslocamento em frequência de 7,2 ppm) como referência secundária externa.¹⁰¹ Devido ao aspecto úmido da amostra PCC_1_Li_700_1ºciclo, foi necessária a diluição com SiO_2 , na proporção em massa aproximada de 2:5. Para o núcleo de ^7Li foi utilizada

uma solução padrão de LiCl à concentração de 9,7 molal como referência primária (0 ppm) de deslocamento em frequência, usando Li₂CO₃ P. A. como referência secundária externa.¹⁰²

4.2.6.8. Espectroscopia de RMN de ¹H em solução

A identificação e quantificação do biodiesel sintetizado pelos catalisadores foram realizadas por RMN de ¹H, utilizando um espectrômetro Varian-Agilent 400 MHz, operando a uma frequência de 399,728 MHz, com um campo magnético de 9,4 T, à temperatura ambiente. As amostras (cerca de 15 mg) foram dissolvidas em clorofórmio deuterado e inseridas em um tubo de vidro com 5 mm de diâmetro externo. Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos FIDs, após a aplicação de um pulso de excitação de 5,9 µs ($\pi/4$), janela espectral de 6410,3 Hz, com d1 de 1,16 s, tempo de aquisição de 3,83 s e 32 scans acumulados. O deslocamento químico (δ) nos espectros de RMN de ¹H foi referenciado ao TMS presente no solvente. Os espectros dos biodieseis sintetizados foram processados utilizando o programa MestReNova v6.0.2-5475¹⁰³; o cálculo da conversão (C_{RMN}) do biodiesel foi realizado por RMN de ¹H aplicando a equação 1, após a determinação da intensidade integrada do sinal tripleto próximo a 2,30 ppm - devido ao grupo metileno (αCH_2) adjacente à função éster do triacilglicerol - e ao sinal singlete devido ao grupo metóxi (OCH₃) próximo a 3,66 ppm, o qual é característico dos ésteres metílicos.^{104–106}

$$C_{\text{RMN}} (\%) = \frac{2 I_{\text{CH}_3}}{3 I_{\text{CH}_2}} \times 100. \quad (1)$$

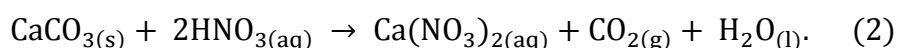
4.2.6.9. Espectroscopia de absorção atômica com chama (F AAS)

Para avaliar a lixiviação de espécies inorgânicas dos catalisadores de Ca e Na com carvão ativado (Na_Ca_CA), os teores de Ca e Na das amostras de biodiesel sintetizadas em cada reação foram determinados por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), utilizando o equipamento Analytik Jena AAS ZEE nit 700, seguindo metodologia previamente estabelecida.¹⁰⁷

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Amostras CA_CaCO₃ - caracterização

Em relação ao preparo destas amostras, o ataque ácido inicial do HNO₃ ao CaCO₃ provoca a formação de nitrato de cálcio dissolvido em água destilada, em uma reação favorável termodinamicamente entre as temperaturas de 273 K (0 °C) e 373 K (100 °C), com valores de ΔG° entre -37 kJ.mol⁻¹ e -40 kJ.mol⁻¹, respectivamente. A equação 2 demonstra a interação química ocorrida:⁹⁶



Com a adição do CA, agitação magnética e evaporação da água em estufa, é esperado a impregnação do carvão por este sal e que o tratamento térmico resulte na formação da fase de CaO. Para tentar compreender em que temperatura há a formação das partículas de CaO dispersas na superfície do carvão ativado, foram realizados diversos tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (200, 400, 600 e 800 °C) por um tempo de 2 h na amostra de carvão impregnado com Ca(NO₃)₂. Os difratogramas de raios-X obtidos para essas amostras e para a amostra como preparada (somente impregnada com nitrato de cálcio) podem ser vistos na Figura 18. Para a amostra como preparada é possível perceber um máximo alargado próximo ao ângulo de 25°, associado à estrutura turbostrática do carvão.¹⁰⁸ A ausência de picos de difração definidos indica que o nitrato impregnado pode estar amorfo ou nanoestruturado.⁴⁵ Para as três temperaturas mais baixas (200, 400 e 600 °C) os difratogramas não apresentaram picos intensos que pudessem confirmar transformação térmica dos sais impregnados para a evidência da fase de interesse (CaO). Em contrapartida, é possível identificar desde a temperatura de tratamento térmico de 200 °C, a existência da fase cristalina de CaCO₃, com ângulos de difração em $2\theta = 23,02; 29,40; 35,96; 39,40; 43,14; 47,49$ e $48,51^\circ$ (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 050586)¹⁰⁹, com picos alargados de baixa intensidade com pequenos tamanhos médios de cristalitos. A baixa intensidade dos picos na faixa de 200-600 °C produz um perfil de difratograma correspondendo ao da estrutura turbostrática¹⁰⁸ da

matriz do carbono do carvão ativado utilizado. Na temperatura de 800 °C, a fase de CaO é formada com picos intensos de difração $2\theta = 32,20; 37,35; 53,86$ e $67,38^\circ$ (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 371497)¹⁰⁹ em conjunto com a fase cristalina de CaCO_3 , com elevada cristalinidade e tamanho médio de cristalito. A formação do composto CaCO_3 pode ser explicada por meio da combinação com o carbono do suporte utilizado. Embora o composto CaCO_3 formado possa apresentar atividade em condições supercríticas (com temperaturas de reação a partir de 250 °C)²⁷ de catálise de biodiesel, em condições amenas (uso de refluxo e temperatura de reação próximo de 60 °C) sua aplicação é inviável, sendo necessário encontrar outras formas de favorecer a formação da fase CaO por outras vias de síntese.

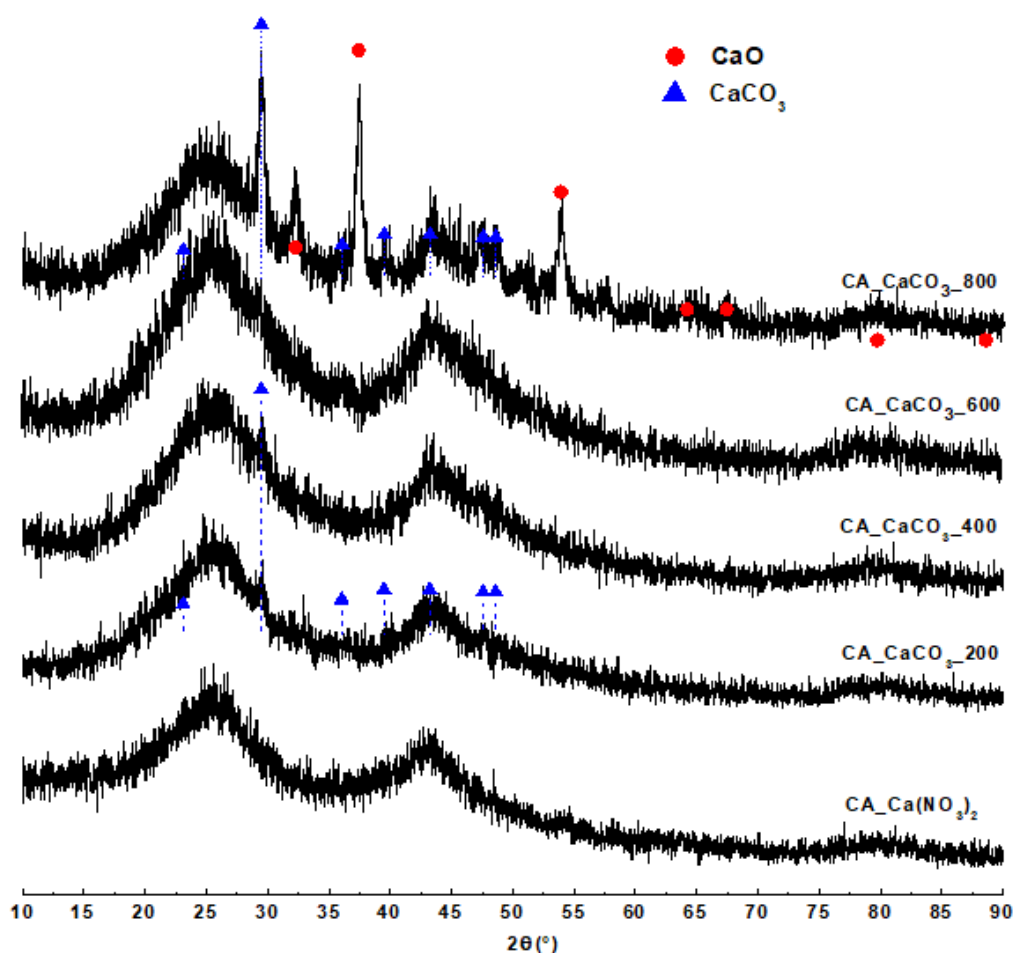


Figura 18. Padrões de DRX das amostras $\text{CA_CaCO}_3\text{-T}$ tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

5.2. Amostras Ca_CA e Na_Ca_CA - caracterização e ensaios catalíticos

5.2.1. Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios-X comparativos das amostras como preparadas pelas três rotas de síntese (amostras Ca_CA_1, Ca_CA_2 e Na_Ca_CA) estão dispostos na Figura 19. Pelos difratogramas, percebe-se que houve a formação da fase cristalina de Ca(OH)_2 (ficha cristalográfica - JCPDS PDF # 040733)¹⁰⁹ para as três vias de preparo, com diferentes intensidades dos picos de difração, indicando a precipitação do cálcio na forma de hidróxido. Além do Ca(OH)_2 identificado, houve a formação da fase CaCO_3 (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 050586)¹⁰⁹ nas amostras Ca_CA_1 e Ca_CA_2, indicando possível combinação de CO_2 atmosférico com parte do Ca(OH)_2 formado. Para a amostra Na_Ca_CA, foi possível identificar ainda a fase cristalina Na_2CO_3 , formada a partir da reação do NaOH com a matriz carbonosa porosa utilizada.¹¹⁰

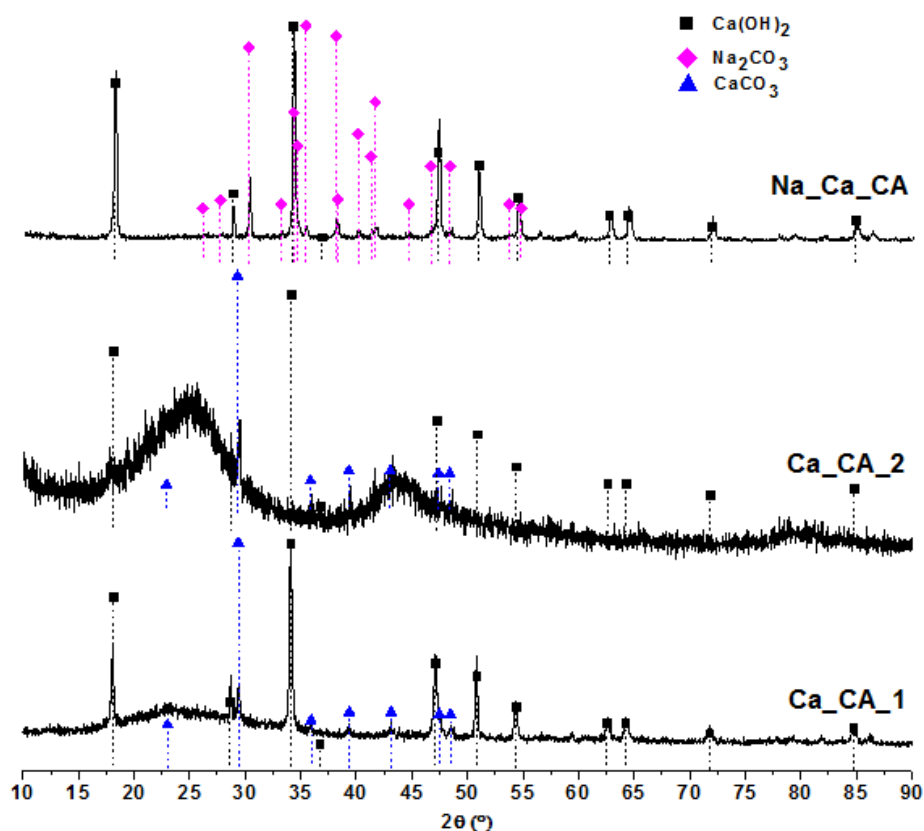


Figura 19. Padrões de DRX obtidos para as amostras como preparadas sintetizadas pelas diferentes rotas experimentais.

Na Figura 20 estão apresentados os padrões de DRX obtidos para os catalisadores Ca_CA_1_800, Ca_CA_2_800 e Na_Ca_CA_800 preparados em três rotas diferentes de impregnação e tratados termicamente a 800 °C. Esses padrões evidenciam claramente a presença de partículas de CaO cristalinas dispersas no suporte de CA para todas as três rotas de síntese, conforme revelado pelos picos de difração em $2\theta = 32,20; 37,35; 53,86$ e $67,38^\circ$ (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 371497).^{109,111,112}

Além da fase cristalina dominante de CaO, foram encontrados picos amplos em torno de $2\theta = 18,1, 34,1, 47,1$ e $50,8^\circ$ nos padrões de DRX obtidos para os catalisadores preparados pela rota 1 (Ca_CA_1_800) e 3 (Na_Ca_CA_800), que são indicativos da presença residual de Ca(OH)_2 (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 040733).¹⁰⁹ A baixa intensidade desses picos e os pequenos tamanhos de cristalitos associados a esta fase indicam a degradação quase completa do composto Ca(OH)_2 após os tratamentos térmicos utilizados na preparação de catalisadores de acordo com as rotas 1 e 3. A detecção de Ca(OH)_2 nas amostras tratadas termicamente é provavelmente devida à reação do CaO com a umidade após o resfriamento das amostras até a temperatura ambiente.

No caso do catalisador Na_Ca_CA_800, a formação da fase cristalina de Na_2CO_3 foi revelada pela detecção dos picos de difração em $2\theta = 30,15, 35,24, 38,02, 39,97, 41,13, 41,50$ e $48,27^\circ$ (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 191130).¹⁰⁹ A formação da fase de Na_2CO_3 pode ser explicada pela interação do NaOH com o suporte poroso rico em carbono (amostra CA), como é comumente encontrado em carvões quimicamente ativados.¹¹⁰

É interessante notar que, para o catalisador Ca_CA_2_800, os picos de DRX associados à fase de CaO exibiram baixa intensidade e ampliação relativamente grande, o que indica que essa fase apresenta baixa cristalinidade e tamanho médio de cristalito reduzido. Este fato pode ser atribuído ao tipo de agente precipitante utilizado na rota 2. Como o NH_4OH é uma base fraca¹¹³, a dissociação em meio aquoso para a formação de íons hidroxila (OH^-), levando a precipitação de Ca^{2+} na forma de Ca(OH)_2 , ocorre lentamente. Assim, é provável que a cinética do equilíbrio ácido-base no caso deste agente precipitante tenha causado uma precipitação menos eficiente de Ca(OH)_2 em comparação com o NaOH (usado na rota 1). Nesse cenário, os íons Ca^{2+} não

precipitados, ainda na solução aquosa, devem ter sido lavados nas etapas da preparação (filtração e lavagem) do material e, portanto, não estando presentes no catalisador produzido.

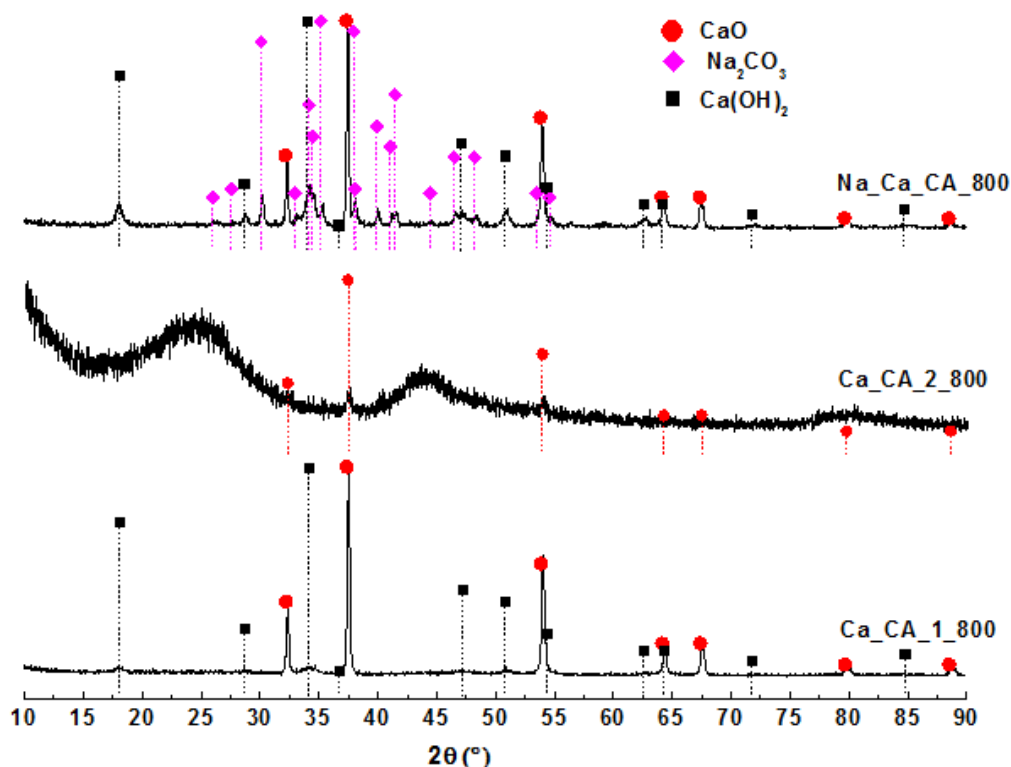


Figura 20. Padrões de DRX obtidos para os catalisadores sintetizados pelas diferentes rotas experimentais.

Com relação às amostras preparadas pela rota 3, os padrões de DRX obtidos para os catalisadores produzidos nas diferentes temperaturas (500, 600, 700 e 800 °C) e a amostra como preparada (Na_Ca_CA) estão mostrados na Figura 21. Para a amostra Na_Ca_CA, as fases cristalinas $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (picos de difração em $2\theta = 18,09$; $34,09$; $47,12$ e $50,79^\circ$, ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 040733) e Na_2CO_3 (picos de difração em $2\theta = 30,15$; $35,24$; $38,02$; $39,97$; $41,13$; $41,50$ e $48,27^\circ$, ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 191130) estão presentes¹⁰⁹. Consta-se também, para todos os catalisadores tratados termicamente na faixa de temperatura de 500-700 °C, a presença da fase de Na_2CO_3 (já identificado por DRX e mostrado na Figura 20 para o catalisador Na_Ca_CA_800).¹¹⁰

Para as amostras de Na_Ca_CA_500 e Na_Ca_CA_600, as fases cristalinas $\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (picos de difração em $2\theta = 20,49; 28,97; 29,26; 31,60; 35,98; 37,85; 41,65; 46,67; 47,02; 51,21$ e $51,71^\circ$, ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 290306), CaCO_3 (picos de difração em $2\theta = 23,02; 29,40; 35,96; 39,40; 43,14; 47,49$ e $48,51^\circ$, ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 050586)¹⁰⁹ e o carbonato duplo $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ (picos de difração em $2\theta = 14,31; 20,18; 21,41; 25,01; 25,60; 28,99; 29,80; 30,40; 31,10; 35,60; 45,34; 47,01$ e $51,39^\circ$)¹¹⁴, além de Ca(OH)_2 cristalino. Em relação à fase Ca(OH)_2 , é notável a redução na intensidade do pico com o tratamento térmico devido a degradação em temperaturas elevadas, como já explicado, apresentando-se como fase residual nos catalisadores tratados a 700 e 800 °C. O composto $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, cujos picos de difração foram detectados nos padrões de DRX dos catalisadores Na_Ca_CA_500 e Na_Ca_CA_600, já foi relatado na literatura por vários autores^{114–116}, utilizando diferentes métodos de síntese. Neste trabalho, a fase cristalina desse carbonato duplo é detectada por DRX (Figura 21), mostrando que a rota de síntese aqui descrita, seguida de tratamentos térmicos a 500 e 600 °C, leva à formação de partículas do carbonato duplo dispersas no carvão ativado utilizado como suporte. Nos tratamentos térmicos subsequentes (a 700 e 800 °C), percebe-se que os picos de difração de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ desaparecem, indicando a decomposição progressiva dessa fase pela degradação de CaCO_3 em CaO ¹¹⁴, permanecendo principalmente as fases cristalinas Na_2CO_3 e CaO nos catalisadores Na_Ca_CA_700 e Na_Ca_CA_800.

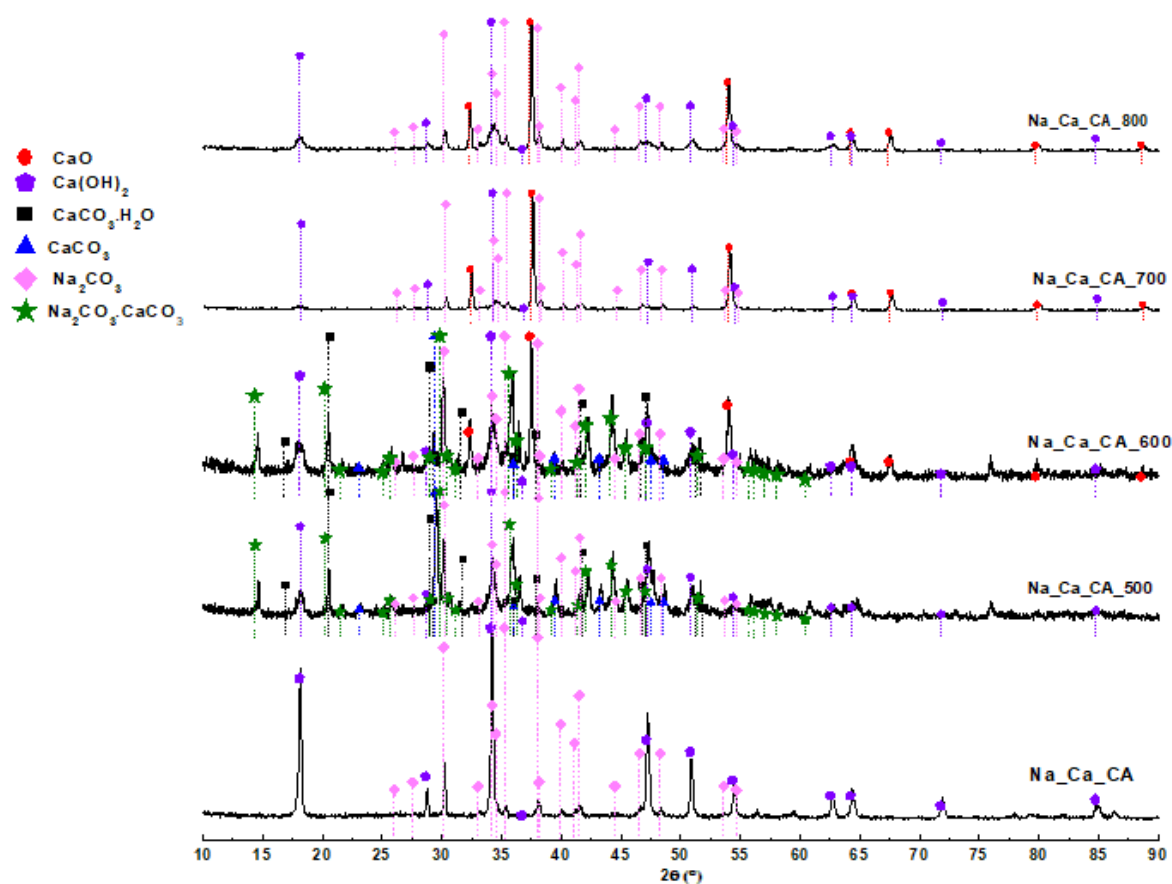


Figura 21. Padrões de DRX obtidos dos catalisadores Na_Ca_CA preparados pela rota 3 em diferentes temperaturas.

As imagens de MEV registradas para os catalisadores preparados pelas 3 rotas distintas a 800 °C estão mostradas na Figura 22. De forma geral, essas imagens permitem a análise da microestrutura de cada superfície do catalisador, mostrando a ocorrência de diferentes características na superfície do material. Nas partes (a) e (c), correspondentes aos catalisadores Ca_CA_1_800 e Na_Ca_CA_800, respectivamente, mostram que a superfície é composta por um grande número de partículas, com tamanhos tipicamente na faixa de 10 μm . Por outro lado, para o catalisador Ca_CA_2_800, a imagem mostrada na parte (b) indica a ocorrência de uma superfície mais lisa, sem o material particulado visto nas outras duas imagens. Essas observações são consistentes com os resultados de DRX (Figura 20), indicando que a rota 2 (envolvendo o uso de NH_4OH como agente precipitante) não foi suficientemente eficaz para produzir a precipitação de partículas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (que se converte em CaO pelo tratamento térmico), enquanto que os métodos utilizados nas rotas 1 e 3 foram realmente bem-sucedidos para a obtenção de partículas de CaO suportadas no CA.

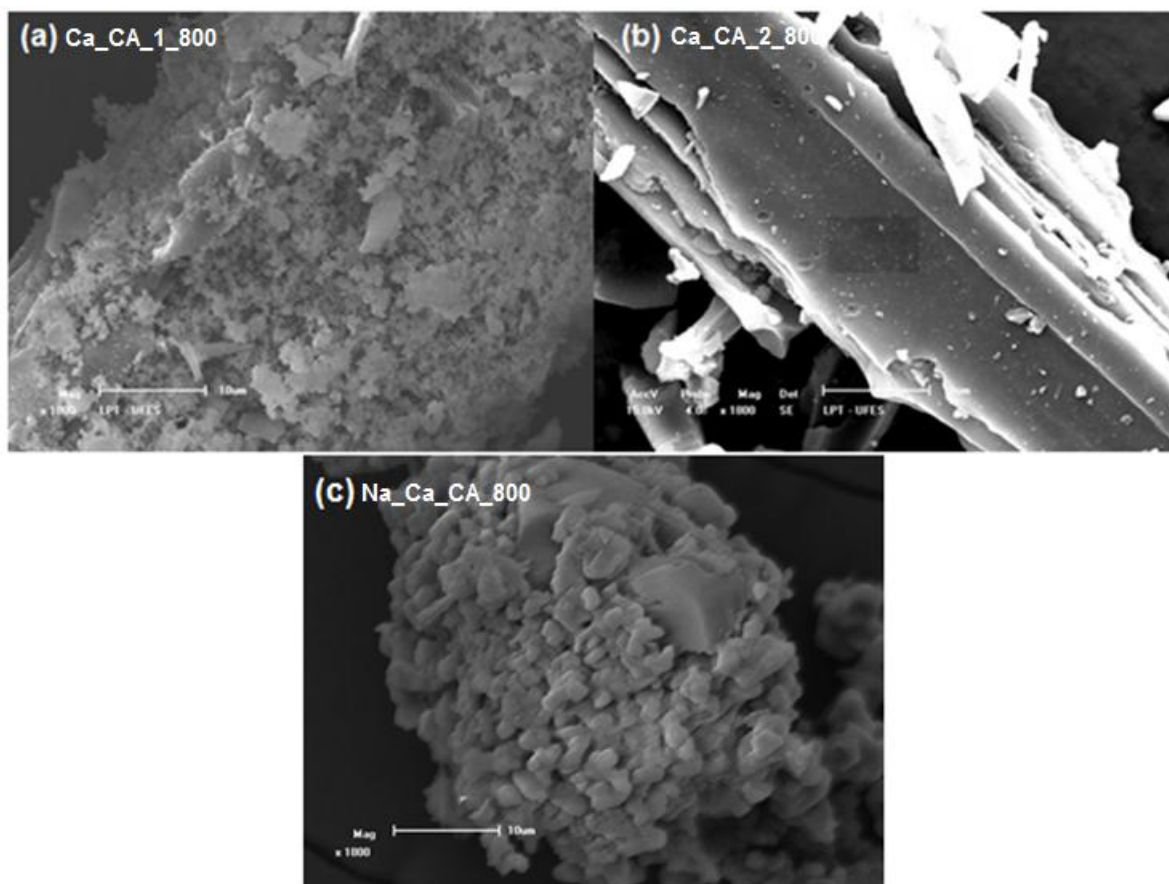


Figura 22. Imagens de MEV registradas com ampliação de 1800× para os catalisadores sintetizados pelas três rotas experimentais.

As imagens de MEV registradas para os catalisadores sintetizado pela rota 3 com diferentes temperaturas de tratamento térmico (500-800 °C) em comparação com o suporte utilizado (CA), são mostradas na Figura 23. As imagens de MEV mostradas nas partes (b), (c), (d) e (e) correspondentes aos catalisadores Na_Ca_CA_500, Na_Ca_CA_600, Na_Ca_CA_700 e Na_Ca_CA_800, informam de forma análoga ao mostrado na comparação das rotas de síntese, que a superfície é composta de partículas de tamanho compreendidos na faixa de 10 µm; isso contrastando com o que é observado na imagem mostrada na Figura 23(a), correspondente ao suporte de CA, que mostra uma superfície mais lisa. Essas observações tornam clara a formação e dispersão das partículas ativas cataliticamente no suporte poroso de carbono.

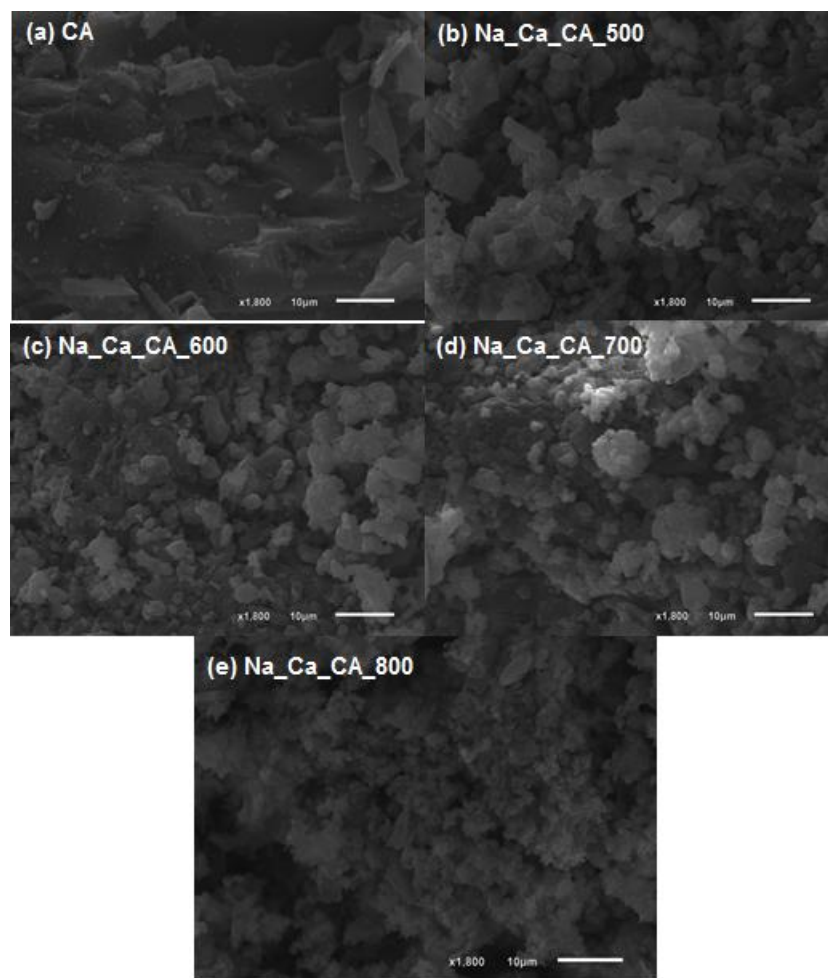


Figura 23. Imagens de MEV registradas com ampliação de 1800× para os catalisadores sintetizados pela rota 3 em diferentes temperaturas de tratamento térmico, em comparação com o suporte CA. (a) CA, (b) Na_Ca_CA_500, (c) Na_Ca_CA_600, (d) Na_Ca_CA_700, (e) Na_Ca_CA_800.

As fases contendo Ca na estrutura dos catalisadores preparados pelas 3 rotas de síntese, foi ainda verificada pela análise dos espectros FT-IR correspondentes, como mostrado na Figura 24. Pela Figura, uma banda forte a 3641 cm^{-1} é observada nos espectros FT-IR dos catalisadores Ca_CA_1_800 e Na_Ca_CA_800, que correspondem às ligações O-H de Ca(OH)_2 ; uma banda semelhante também foi observada para CaO puro (FT-IR presente na Figura 24, para comparação), indicando a absorção de água e conversão parcial em Ca(OH)_2 .^{117,118} As bandas existentes em 1073 , 1791 e 1426 cm^{-1} correspondem a diferentes modos vibracionais presentes nos carbonatos.¹¹⁷ As bandas que aparecem em 873 cm^{-1} são indicativas de ligações Ca-O presentes em Ca(OH)_2 e CaO. Essa banda indica a presença de Ca(OH)_2 em pequenas quantidades nos catalisadores Ca_CA_1_800 e Na_Ca_CA_800.¹¹⁷ Para o catalisador Ca_CA_2_800, o espectro de FT-IR é essencialmente idêntico ao obtido

para o CA, o que é mais uma vez indicativo da baixa quantidade de espécies inorgânicas presentes nesse catalisador. É importante destacar a presença da banda de 712 cm^{-1} (para catalisadores Ca_CA_1_800 e Na_Ca_CA_800) que pode estar associada à ligação Ca-O presente no CaO.¹¹⁹ Para os catalisadores de Na_Ca_CA preparados nas temperaturas na faixa de 500-700 °C, as bandas observadas foram análogas ao catalisador Na_Ca_CA_800, não havendo a necessidade de reportar os espectros aqui (os espectros estão presentes no Anexo I desta Tese).

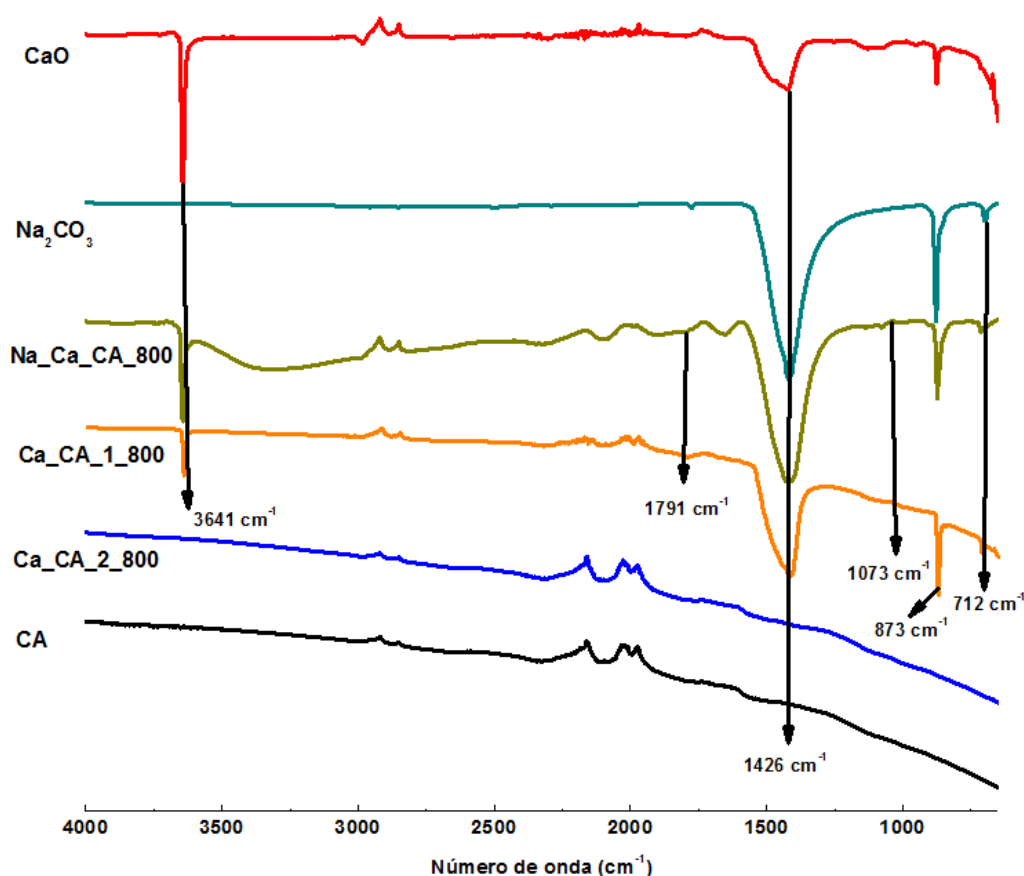


Figura 24. Espectros de FT-IR obtidos para os catalisadores preparados seguindo as rotas 1, 2 e 3 e para alguns compostos puros identificados na estrutura dos catalisadores preparados.

A Figura 25 mostra as curvas de TG registradas em atmosfera oxidante para os catalisadores preparados pelas 3 rotas descritas anteriormente (preparados a 800 °C); nessas curvas, o percentual em massa de todas as amostras analisadas foram normalizadas após a evaporação de água (abaixo de 200 °C). Para fins comparativos, as curvas de TG também foram registradas nas mesmas condições para alguns dos compostos puros identificados nos padrões de DRX dos catalisadores (mostrados na

Figura 20), como Ca(OH)_2 , CaCO_3 e Na_2CO_3 ; essas curvas estão exibidas no Anexo II desta Tese.

A perda de massa observada para todas as amostras na faixa aproximada de 300-500 °C está associada (pelo menos em parte, conforme detalhado abaixo) à combustão do suporte de carbono, conforme revelado pela comparação com a curva TG registrada para a amostra CA. Essa perda de massa é mais abrupta no caso dos catalisadores (especialmente para a amostra Ca_CA_2_800) em comparação com o suporte CA, que pode ser devido à presença de Ca(OH)_2 residual (presente nos catalisadores Ca_CA_1_800 e Ca_CA_3_800) e CaO (presente em todos os catalisadores), pois a combinação de CO_2 da queima do CA com Ca(OH)_2 e CaO para formar CaCO_3 é exotérmica. Destaca-se a grande perda de peso observada para o catalisador Ca_CA_2_800, confirmando que este é um material rico em carbono com um pequeno teor de cinzas (~ 6 % em peso). Esse baixo teor de cinzas é consistente com a observação anterior de picos de difração fracos e amplos associados ao CaO no padrão de DRX da amostra de Ca_CA_2_800 (Figura 20), como consequência da ineficiência da rota 2 em promover grande quantidade de precipitação de Ca na forma de Ca(OH)_2 no contato com o NH_4OH .

No caso do catalisador Ca_CA_1_800 (composto principalmente por partículas de CaO , conforme revelado pelo padrão de DRX mostrado na Figura 20), um pequeno ganho de massa é observado na curva de TG a partir da temperatura de 300 °C, que é atribuído à captura de CO_2 (liberado durante a queima do suporte de carbono) pelas partículas de CaO , levando à formação de CaCO_3 .¹²⁰⁻¹²³ A seguir, observa-se uma perda de massa significativa na faixa de 430 a 500 °C, correspondendo à combustão simultânea do suporte de carbono e à decomposição do Ca(OH)_2 residual (previamente identificado por DRX como uma das fases cristalinas presentes neste catalisador). A curva de TG registrada para Ca(OH)_2 puro (mostrada em anexos) exibe uma perda de massa semelhante na mesma faixa de temperatura. A perda de massa final observada na curva de TG obtida para o catalisador Ca_CA_1_800 ocorre aproximadamente entre 620 e 730 °C, correspondendo à decomposição do CaCO_3 formado anteriormente¹²⁴ - como também verificado por comparação com a curva TG registrada para CaCO_3 puro, mostrada também no Anexo II deste trabalho.

A curva de TG registrada para o catalisador Ca_Na_CA_800 é mais complexa, pois a decomposição de Ca(OH)_2 (que está presente em maior quantidade neste caso,

em comparação com o catalisador Ca_CA_1_800), a queima do suporte de carbono e o leve ganho de massa devido à captura de CO_2 pelas partículas de CaO ocorrem simultaneamente na faixa aproximada de temperatura entre 300 e 500 °C. Depois disso, a decomposição de CaCO_3 é detectada entre 600 e 730 °C e a decomposição de Na_2CO_3 (também presente nesta amostra, conforme revelado pelos padrões de DRX mostrados na Figura 20) é observada próximo de 850 °C.¹²⁵ A curva TG registrada para Na_2CO_3 puro (Anexo II) confirma a atribuição desta última perda de massa.

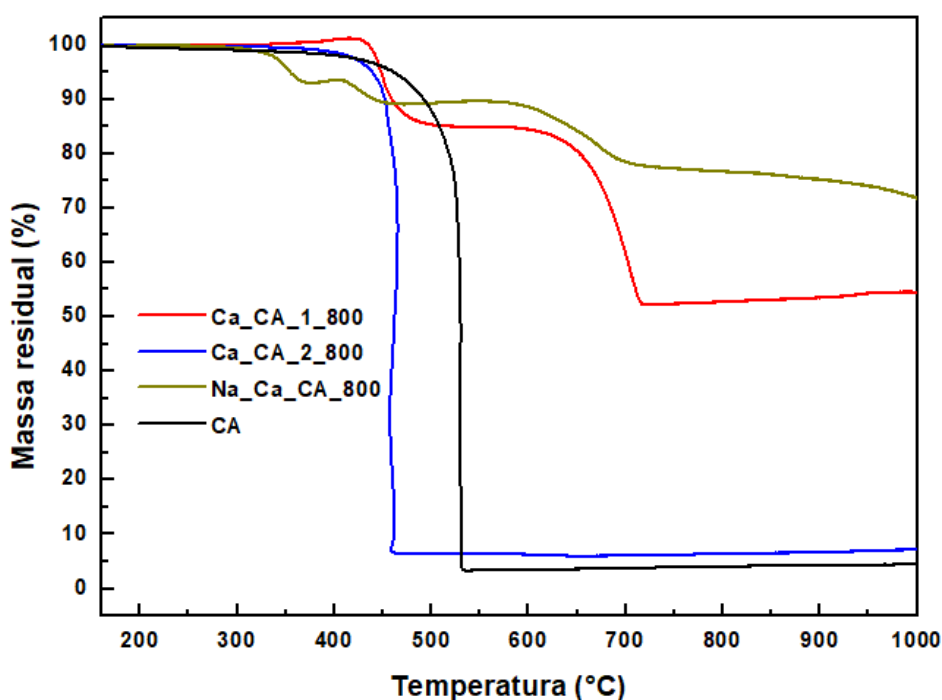


Figura 25. Curvas de TG registradas em atmosfera oxidante para o suporte CA e para os catalisadores preparados seguindo as rotas 1, 2 e 3.

A Figura 26 mostra as curvas de TG registradas em atmosfera oxidante para os catalisadores preparados pela rota 3 com as diferentes temperaturas de tratamento térmico. Para estes catalisadores, a perda de massa entre 300 e 500 °C também é associada à combustão do suporte (CA).

No caso das amostras Na_Ca_CA e Na_Ca_CA_700 (compostos principalmente por CaO, Na_2CO_3 e Ca(OH)_2 , conforme revelado por DRX, Figura 21), as perdas de massa entre 400 e 450 °C e, posteriormente, na faixa entre 620 e 730 °C, são atribuídas a decomposição de Ca(OH)_2 e CaCO_3 , respectivamente, de forma análoga ao catalisador Na_Ca_CA_800 apresentado anteriormente.^{121–124} Finalmente, o início

da decomposição de Na_2CO_3 (também presente nessas amostras, conforme revelado pelos padrões de DRX mostrados na Figura 21) é observado na temperatura aproximada de 850 °C.

As curvas TG dos catalisadores Na_Ca_CA_500 e Na_Ca_CA_600 mostram características semelhantes às descritas acima. Além disso, essas curvas também mostram uma acentuada perda de peso entre 720 e 750 °C, atribuída à decomposição do carbonato duplo $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ¹¹⁴, que é uma das fases dominantes presentes nas amostras (Figura 21).

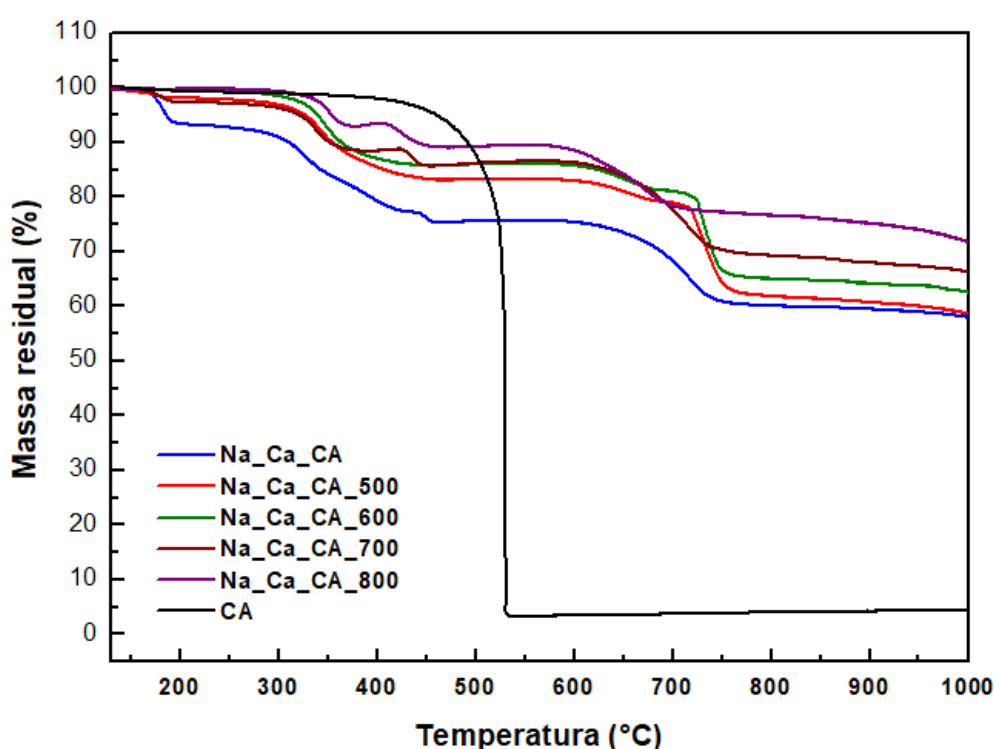


Figura 26. Curvas de TG em atmosfera oxidante para o suporte CA e para os catalisadores preparados pela rota 3 em diferentes temperaturas.

A Figura 27 mostra as curvas DSC dos catalisadores de Na_Ca_CA preparados (rota 3, em diferentes temperaturas). Todas as curvas DSC mostram uma ampla transição endotérmica aproximadamente entre 360 e 460 °C, o que é consistente com a grande perda de massa observada nas curvas TG correspondentes (Figura 26). Essa transição pode ser atribuída à desidratação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, presente em diferentes quantidades em todas as amostras - como revelado pelo DRX (Figura 21). No caso do catalisador Na_Ca_CA_500, são detectados dois picos endotérmicos bem definidos a 394 e 436 °C. Essas transições são características do carbonato duplo $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$

e são atribuídas a inversões de cristal, conforme descrito por Smith et al. (1971).¹¹⁴ De fato, a formação desse composto foi detectada por DRX nas amostras tratadas termicamente a 500 e 600 °C, como mostra a Figura 21. Consequentemente, as transições endotérmicas correspondentes estão presentes na curva DSC da amostra Na_Ca_CA_600. No caso da amostra Na_Ca_CA_700, as transições são bastante fracas, mas ainda detectáveis, o que indica a presença residual do duplo carbonato no material; isso não é evidente no padrão correspondente de DRX, possivelmente devido a uma combinação de pequena quantidade e tamanho reduzido de cristalito dessa fase. Finalmente, a curva DSC da amostra de Na_Ca_CA_800 é dominada pela ampla transição endotérmica associada à desidratação do Ca(OH)_2 .

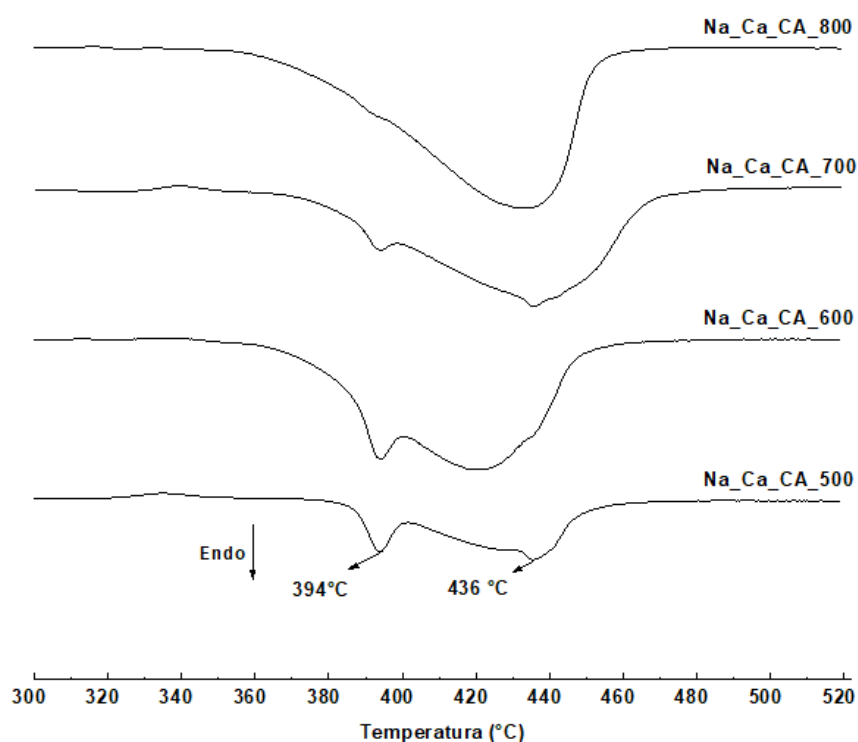


Figura 27. Curvas de DSC registradas para todos os catalisadores sintetizados pela rota 3 em diferentes temperaturas.

Os teores de cinzas das amostras foram determinados a partir das curvas de TG mostradas nas Figuras 25 e 26, avaliando o teor em massa residual a 750 °C; a essa temperatura, a oxidação do suporte CA e a decomposição do CaCO_3 estão completas, enquanto que a decomposição do Na_2CO_3 ainda não começou. Assim, as cinzas definidas dessa maneira são compostas por uma mistura de CaO , Na_2CO_3 (no caso do catalisador Na_Ca_CA_800) e as cinzas do CA. A partir desses teores de cinzas, as

quantidades de CaO nos catalisadores Ca_CA_1_800 e Ca_CA_2_800 foram calculadas subtraindo o teor de cinzas do CA dos teores de cinzas dos catalisadores (compostos de cinzas CaO e CA). No caso do catalisador Na_Ca_CA_800, após subtrair o teor de cinzas do CA, as quantidades de Na_2CO_3 e CaO presentes nas cinzas do catalisador foram calculadas assumindo que a razão de massa Na/Ca usada na síntese fosse a mesma nas cinzas (isto é, assumindo que não houve perda significativa de compostos de Ca ou Na durante a produção das cinzas do catalisador). No caso das amostras Ca_Na_CA preparadas na faixa de temperatura de 500-700 °C, foi determinado somente o teor de cinzas devido a existência do duplo carbonato de $\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{CaCO}_3$.

Os teores de cinzas (com as quantidades correspondentes de CaO e Na_2CO_3 para os catalisadores Ca_CA_1_800, Ca_CA_2_800 e Na_Ca_CA_800) e os valores da área superficial específica (ASE) do suporte de carbono (amostra CA) são mostrados na Tabela 8. Todos os teores de cinzas dos catalisadores são maiores do que o teor de cinzas do suporte de carbono (amostra CA). Como mencionado anteriormente, o teor relativamente baixo de cinzas do catalisador Ca_CA_2_800 está relacionado à ineficiência do NH_4OH em precipitar o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ no meio reacional usado na produção do catalisador. Por outro lado, o conteúdo relativamente grande de cinzas dos catalisadores Ca_CA_1_800 e dos catalisadores Ca_Na_CA (informados na Tabela 9) indicam a alta quantidade de partículas inorgânicas presentes nesses materiais, como também revelado pelos resultados de DRX (Figuras 20 e 21).

A incorporação das partículas inorgânicas no suporte CA também é indicada pela queda significativa nos valores de ASE dos catalisadores em comparação com o suporte (mostrado nas Tabelas 8 e 9), o que significa que as partículas dispersas são depositadas no interior ou estão bloqueando o acesso aos poros do suporte de carbono. O catalisador Ca_CA_2_800 possui ASE próximo ao valor obtido para a amostra de CA devido à baixa quantidade mencionada acima de partículas inorgânicas neste material. Por outro lado, os catalisadores Ca_CA_1_800 e o conjunto Na_Ca_CA (500-800 °C) exibem valores de ASE bastante reduzidos (299 e próximo de 100 m^2/g) em comparação com o CA, devido à formação de partículas das seguintes partículas: CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $\text{CaCO}_3.\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{CaCO}_3$ e Na_2CO_3 , conforme revelado pelos padrões de DRX mostrado na Figuras 20 e 21. Esses materiais inorgânicos exibem valores de ASE normalmente abaixo de 30 m^2/g ¹²⁶⁻¹²⁸, que contribuem pouco

para a área total da superfície dos catalisadores à base de CA. Assim, apesar do conteúdo relativamente grande de compostos metálicos dos catalisadores Ca_CA_1_800 e do conjunto de catalisadores Na_Ca_CA preparados na faixa de temperatura de 500-800 °C, os valores correspondentes de ASE ainda são consideravelmente altos em comparação com as áreas de superfície típicas de outros catalisadores baseados em CaO.¹²⁷⁻¹²⁹

É importante notar que o teor de cinzas das amostras tratadas termicamente (Na_Ca_CA, Tabela 9) aumenta à medida que a temperatura do tratamento térmico aumenta, indicando a degradação progressiva da matriz carbonosa durante os tratamentos térmicos. Ressalta-se também o aumento progressivo das ASE, atingindo valores próximos de 100 m²/g para as amostras tratadas termicamente na faixa de 600-800 °C em comparação com a amostra como preparada Na_Ca_CA. A abertura de porosidade evidenciada é uma consequência da reação do material carbonoso com os compostos contendo Na e Ca, semelhante ao que ocorre durante a preparação de carvões ativados por ativação química com compostos alcalinos ou alcalino-terrosos.^{110,130} Esses resultados mostram que é realmente possível preparar catalisadores à base de Na e Ca com suporte de CA com altas áreas de superfície seguindo simples rotas de impregnação/precipitação.

Tabela 8. Teores de cinzas e valores de ASE do suporte de carbono (amostra CA) e dos catalisadores preparados pelas 3 rotas. Os teores de CaO e Na₂CO₃ nos catalisadores obtidos pelas curvas TG também são informadas.

Amostras	Teores de cinzas (% m/m)	ASE (m ² /g)	Teor de CaO (% m/m)	Teor de Na ₂ CO ₃ (% m/m)
CA	4,0	921	-	-
Ca_CA_1_800	52,4	299	48,4	-
Ca_CA_2_800	6,3	869	2,3	-
Na_Ca_CA_800	77,3	97	37,2	36,1

Tabela 9. Teores de cinzas (%) e valores de ASE do suporte CA e do conjunto de catalisadores Na_Ca_CA preparados em diferentes temperaturas.

Amostras	Teores de cinzas (% m/m)	ASE (m ² /g)
CA	4,0	921
Na_Ca_CA	61,0	40
Na_Ca_CA_500	64,5	87
Na_Ca_CA_600	66,7	103
Na_Ca_CA_700	70,4	116
Na_Ca_CA_800	77,3	97

A natureza das fases contendo Na presentes nos catalisadores também foi investigada por espectroscopia de RMN de ^{23}Na no estado sólido. O núcleo ^{23}Na (com spin = 3/2) possui momento de quadrupolo elétrico e, portanto, os espectros de RMN de ^{23}Na são na maioria dos casos dominados por efeitos de acoplamento quadrupolar. Os detalhes espectrais (deslocamento, forma e largura) dependem principalmente do gradiente de campo elétrico (EFG, do inglês *Electric Field Gradient*) nos sítios onde se encontram os núcleos e são sensíveis às características químicas e estruturais destes sítios, tornando a espectroscopia de RMN de ^{23}Na no estado sólido uma ferramenta útil para a caracterização estrutural de materiais cristalinos e desordenados.^{101,131} Os espectros de RMN de ^{23}Na dos catalisadores preparados e do Na_2CO_3 puro são mostrados na Figura 28. Os espectros foram ajustados usando uma superposição de formas de linhas quadrupolares de segunda ordem¹³², como mostrado na parte de anexos desta Tese. O espectro de Na_2CO_3 é composto por um sinal intenso na faixa de 0-10 ppm e uma contribuição mais ampla entre -5 e -30 ppm, em boa concordância com trabalhos da literatura.^{110,133,134} A estrutura cristalina de Na_2CO_3 na fase γ (que é estável à temperatura ambiente) é do tipo monoclinica, com três sítios cristalograficamente distintos.¹³⁵⁻¹³⁹ Como mostrado na Figura III e na Tabela III (Anexo III), o espectro de RMN de ^{23}Na de Na_2CO_3 pode ser bem ajustado usando duas contribuições mal resolvidas na faixa de 0 a 10 ppm, devido aos locais mais simétricos na estrutura do cristal (e, portanto, com o acoplamento de quadrupolo reduzido) e uma

terceira contribuição associada a um sítio com grande acoplamento de quadrupolo, dando origem à ampla forma de linha na faixa de deslocamento negativo.¹³⁷

O espectro obtido para a amostra como preparada (Na_Ca_CA) (Figura IV e Tabela IV, presentes no Anexo IV) também é ajustada usando as contribuições atribuídas ao Na_2CO_3 . Além disso, também é necessária uma distribuição de parâmetros de quadrupolo para reproduzir corretamente o espectro experimental. Distribuições desse tipo são comumente encontradas em sistemas estruturalmente desordenados, onde variações em parâmetros estruturais, como comprimentos e ângulos de ligação ao redor dos íons Na^+ , levam a distribuições contínuas de deslocamentos químicos e/ou EFGs nos sítios nucleares.^{101,131} No caso dos materiais discutidos neste trabalho, a presença desse tipo de distribuição está associada à ocorrências de fases contendo Na estruturalmente desordenadas (por exemplo, fases nanoestruturadas), compostas por cristalitos com tamanho reduzido, grande contribuição superficial e baixo grau de ordem estrutural. Características espectrais semelhantes foram relatadas anteriormente em estudos de RMN ^{23}Na de outros tipos de materiais contendo Na exibindo algum grau de desordem local ao redor dos íons Na^+ .^{139–141}

Os espectros de RMN de ^{23}Na obtidos para as amostras tratadas termicamente a 500 e 600 °C exigem a inclusão de duas contribuições adicionais (além das três associadas ao Na_2CO_3 e a distribuição quadrupolar acima mencionada) para serem corretamente ajustadas, como mostrado nas Figuras V e VI e nas Tabelas V e VI nos Anexos V e VI. De fato, os espectros das amostras de Na_Ca_CA_500 e Na_Ca_CA_600 mostrados na Figura 28 contêm claramente um sinal forte e relativamente estreito com intensidade máxima em torno de -5 ppm, além de uma ampla ressonância com máximos em -10 e -20 ppm (parcialmente sobreposta à ampla contribuição devida ao Na_2CO_3). Esses novos sinais são atribuídos à ocorrência de dois sítios de Na cristalograficamente distintos na estrutura do carbonato duplo $\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{CaCO}_3$ ¹⁴², de acordo com a identificação dessa fase nos resultados de DRX e DSC discutidos anteriormente. É interessante notar que um trabalho anterior de RMN de ^{23}Na em $\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{CaCO}_3$ indica características espectrais bastante semelhantes às observadas em Na_2CO_3 ¹⁴², em contraste com as claras contribuições distintas devido a esses dois compostos encontrados aqui (com Figuras e parâmetros apresentados nos

Anexos V e VI). No entanto, esses primeiros resultados foram obtidos em experimentos estáticos, em um esforço para analisar a dependência da temperatura dos espectros de RMN de ^{23}Na em $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$.¹⁴² A melhoria da resolução associada ao uso de MAS combinada com um campo magnético mais forte neste trabalho pode ter contribuído para uma melhor separação dos sinais devido aos dois carbonatos distintos. É claro, no entanto, que é necessário um estudo mais aprofundado das características espectrais de RMN de ^{23}Na do composto $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, possivelmente combinando o uso de experimentos quânticos múltiplos (MQ)-MAS¹⁰¹ com previsões computacionais usando a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) a partir da estrutura cristalina do material.¹⁴³

Quanto às amostras tratadas termicamente a 700 e 800 °C, os espectros de RMN de ^{23}Na mostrados na Figura 28 são bastante semelhantes ao espectro registrado para Na_2CO_3 puro. Isso está de acordo com a identificação desse composto como a fase dominante contendo Na na estrutura das amostras de Na_Ca_CA_700 e Na_Ca_CA_800, conforme mostrado nos padrões de DRX exibidos na Figura 21.

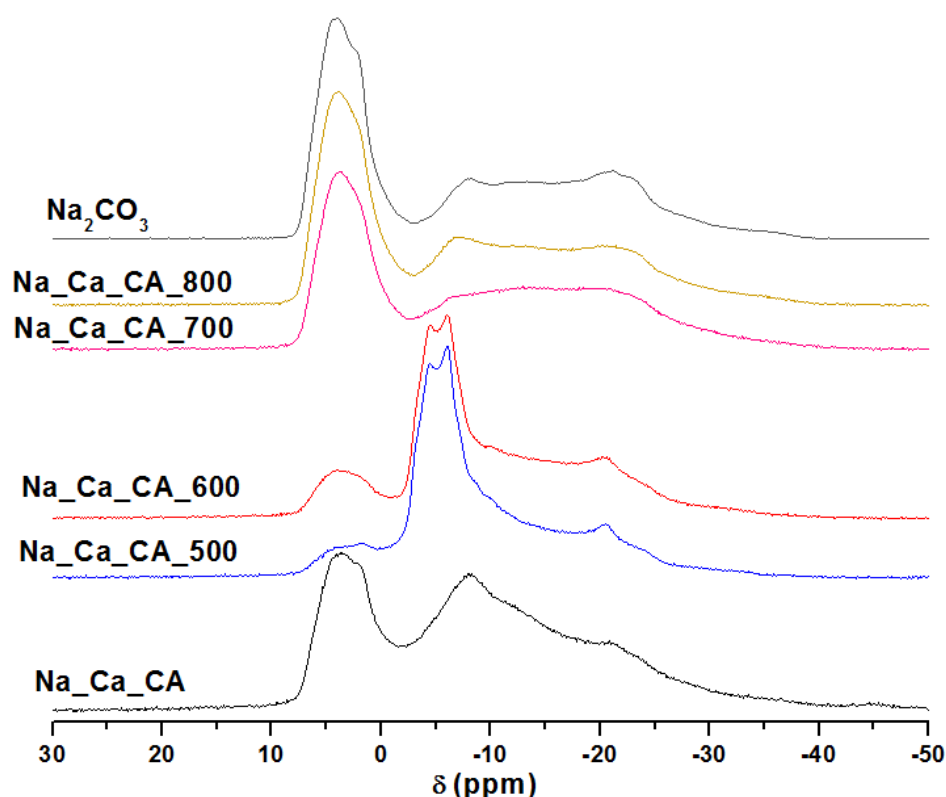


Figura 28. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido registrados para a amostra como preparada (Na_Ca_CA) e os catalisadores tratados termicamente em diferentes temperaturas. O espectro obtido para o Na_2CO_3 puro é também exibido, para comparação.

5.2.2. Ensaios catalíticos

O espectro de RMN de ^1H obtido para o biodiesel sintetizado usando o catalisador Na_Ca_CA_800 em comparação com o espectro correspondente ao óleo de soja comercial utilizado está exibido na Figura 29. Na seção de Anexos desta tese também estão exibidos os espectros de RMN de ^1H dos biodieseis sintetizados com o uso dos catalisadores Ca_CA_1_800 e Na_Ca_CA_800 (Anexos VII e VIII) para ilustrar o processo de integração das áreas dos sinais utilizados no cálculo da conversão segundo a equação 1. No espectro de RMN de ^1H da amostra de biodiesel, o sinal singlete próximo a 3,66 ppm devido ao grupo metoxi (OCH_3) característico do éster metílico (biodiesel) foi claramente identificado. Esse sinal característico do biodiesel também foi detectado nos espectros de RMN de ^1H obtidos para as amostras de biodiesel sintetizadas, utilizando todos os catalisadores à base de Na e Ca suportados no CA, indicando o sucesso da reação de transesterificação e a produção de biodiesel em todos esses casos, embora em quantidades diferentes.¹⁰⁴ Vale ressaltar, no entanto, que esse sinal não foi observado quando a amostra CA foi usada como catalisador, sendo detectado apenas metanol na fase superior nesse caso. Isso destaca o papel desempenhado principalmente pelas fases de CaO e Na_2CO_3 (no caso da rota 3) presentes na estrutura dos catalisadores. A presença do pico singlete próximo de 3,5 ppm está associado ao metanol residual presente na amostra de biodiesel.¹⁴⁴ O percentual de conversão do biodiesel foi calculado usando a equação 1, após determinação das intensidades relativas do sinal OCH_3 (a 3,66 ppm) e do sinal tripleto devido ao grupo metileno (αCH_2) adjacente à porção éster do triacilglicerol (próximo a 2,30 ppm); os resultados comparativos dos catalisadores utilizando as 3 rotas de preparo a 800 °C, são apresentados na Tabela 10.

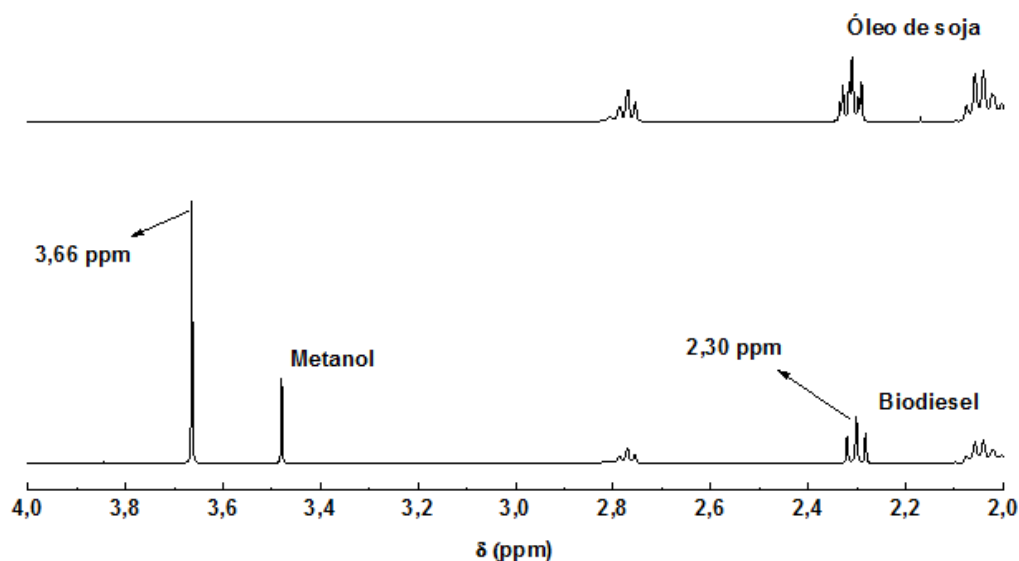


Figura 29. Espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado utilizando o catalisador Na_Ca_CA_800 em comparação com o óleo de soja comercial.

Tabela 10. Conversão por RMN da reação de transesterificação determinado a partir dos espectros de RMN de ^1H das amostras de biodiesel produzidas utilizando os catalisadores preparados seguindo as rotas 1, 2 e 3.

Catalisadores	C _{RMN} (%)
Ca_CA_1_800	53
Ca_CA_2_800	10
Na_Ca_CA_800	91

Iniciando pela comparação entre as 3 rotas de preparo dos catalisadores sintetizados a 800 °C, pode-se observar que o catalisador Ca_CA_2_800 apresentou a menor conversão (10 %), o que é esperado devido à quantidade bastante baixa de partículas de CaO presentes na estrutura desse catalisador (como mostrado pelos resultados de DRX e TG). O catalisador Ca_CA_1_800 teve uma conversão de 53 % e o melhor desempenho foi alcançado para o catalisador Na_Ca_CA_800, com 91 % de conversão. É interessante observar que o melhor desempenho do catalisador Na_Ca_CA_800 foi observado, apesar de sua modesta área superficial específica em

comparação com os outros catalisadores e seu conteúdo inferior de CaO em comparação com o catalisador Ca_CA_1_800 (Tabelas 8 e 9).

Para fins comparativos, uma amostra comercial de CaO foi submetida a um tratamento térmico a 930 °C por 3 h e usada como catalisador na catálise de transesterificação, levando em consideração a mesma quantidade em massa de cálcio que os catalisadores preparados e usando as mesmas condições experimentais na reação de transesterificação. A conversão de biodiesel obtido neste caso foi de 90 %, valor superior aos valores obtidos para os catalisadores Ca_CA_1_800 e Ca_CA_2_800. Os testes catalíticos envolvendo CaO puro e o catalisador Na_Ca_CA_800 foram realizados em triplicata e os desvios padrões determinados das conversões foram de cerca de 1%. Assim, não houve diferença significativa entre as conversões obtidas com esses dois materiais; vale ressaltar, no entanto, que o catalisador Na_Ca_CA_800 contém outras fases além da fase de CaO cataliticamente ativa. Essas comparações sugerem que a presença simultânea das fases CaO e Na₂CO₃ dispersas no suporte poroso de carbono foi o principal fator por trás do bom desempenho catalítico do catalisador Na_Ca_CA_800 preparado neste trabalho.⁷⁹

Com relação ao conjunto de catalisadores Na_Ca_CA, tratados termicamente na faixa de temperatura de 500-700 °C (Tabela 11), pode-se observar que os catalisadores Na_Ca_CA_500 e Na_Ca_CA_600 tiveram conversões de 83 %, enquanto que foi obtido um valor mais alto para o catalisador Na_Ca_CA_700 (89 %), comparável ao valor de 90 % obtido utilizando CaO puro calcinado, análogo ao catalisador anteriormente mencionado (Na_Ca_CA_800), o que reitera bons valores de conversão nas reações desses catalisadores preparados em temperaturas abaixo de 800 °C, sintetizados pela rota 3.

Tabela 11. Conversão por RMN de ^1H obtida na reação de transesterificação com auxílio dos catalisadores preparados pela rota 3 e teores de metais nas amostras de biodieseis.

Amostras	C _{RMN} (%)	Teor de Ca (mg/kg)*	Teor de Na (mg/kg)\$
CA	-&	-	-
Na_Ca_CA	-&	-	-
Na_Ca_CA_500	83	83,45 (1)#	1,097 (2)
Na_Ca_CA_600	83	6,8700 (5)	< LQ _{Na}
Na_Ca_CA_700	89	< LQ _{Ca}	< LQ _{Na}
Na_Ca_CA_800	91	< LQ _{Ca}	< LQ _{Na}

* Limite de quantificação (LQ) para Ca (LQ_{Ca}) = 0,32 mg/kg

\$ Limite de quantificação para Na (LQ_{Na}) = 0,84 mg/kg

& Não houve formação de biodiesel por identificação via RMN de ^1H para a amostra de CA. Não foi realizado ensaio de transesterificação para a amostra Na_Ca_CA.

Os números entre parênteses indicam o desvio padrão das medidas.

Também vale a pena mencionar que os valores de conversão percentual de biodiesel obtidos com os catalisadores relatados preparados pela rota 3 são altos e comparáveis a outros trabalhos relatados anteriormente. Tomando como exemplo alguns trabalhos brevemente apresentados na Tabela 4, Lawan et al. (2020)⁷⁸ usaram um catalisador CaO suportado em zeólita para a produção de biodiesel a partir de banha residual, determinando um rendimento máximo próximo de 91 %, que é um valor próximo à conversão relatada neste trabalho usando o catalisador Na_Ca_CA_800. Em outro estudo, Hadiyanto et al. (2017)⁷⁹ encontraram um rendimento de biodiesel próximo de 95 % usando um catalisador à base de CaO/NaOH suportado em carvão ativado (denominado catalisador C/CaO/NaOH); este valor é um pouco maior do que as conversões relatadas neste trabalho, mas deve-se notar que uma temperatura de tratamento térmico mais elevada (900 °C) foi utilizada para a preparação da fase de CaO naquele catalisador, em comparação com os catalisadores descritos neste trabalho. Por fim, Lani et al. (2020)⁸⁰ produziram catalisadores de CaO de diferentes fontes (ossos e cascas) suportados em sílica de casca de arroz, encontrando valores de rendimento de biodiesel de até 94 %, que também são comparáveis aos resultados apresentados neste trabalho; mais uma vez, é importante destacar que este catalisador foi preparado por calcinação a 800 °C com um tempo de calcinação (4 h) superior aos utilizados no presente trabalho (3 h).

Outra vantagem importante dos catalisadores aqui descritos refere-se à quantidade de metais lixiviados nas amostras produzidas de biodiesel. Os teores de Na e Ca presentes nas amostras de biodiesel são apresentados também na Tabela 5. Esses resultados mostram que as quantidades de Na e Ca lixiviadas no biodiesel produzido são reduzidas com o aumento da temperatura do tratamento térmico usado para preparar os catalisadores. Esse recurso é especialmente perceptível no caso das amostras Na_Ca_CA_700 e Na_Ca_CA_800; Quando essas amostras são usadas como catalisadores, o teor de Na e Ca no biodiesel permanece abaixo dos respectivos limites de quantificação e também é bem menor que os limites definidos pela norma europeia EN 14214 (5,0 mg/kg para Ca + Mg e 5,0 mg/kg para K + Na).¹⁴⁵

Um fato importante digno de nota é que todos os catalisadores preparados neste trabalho pela rota 3 e usados na transesterificação levaram a um teor de Ca lixiviado inferior ao teor de Ca encontrado quando o biodiesel foi sintetizado usando CaO puro (2274,45 mg/kg). Os valores determinados indicam que a associação de CaO e Na₂CO₃ no suporte poroso de carbono, como é o caso das amostras tratadas termicamente a 700 e 800 °C, resultam em catalisadores com atividade aprimorada na reação de transesterificação e que lixiviam quantidades reduzidas de Na e espécies de Ca no meio reacional.

5.2.3. Ensaios de reúso do catalisador

Como o catalisador Na_Ca_CA_800 provou ser o mais eficiente do ponto de vista da conversão por RMN de ¹H em biodiesel após o 1º ciclo de reação, foi estudada a reutilização desse catalisador em mais dois ciclos subsequentes. Os valores das conversões obtidos em cada ciclo são apresentados na Tabela 12. A partir desses resultados, pode-se observar uma redução constante na eficiência do catalisador com a reutilização sequencial. A redução na conversão é possivelmente devido a um processo de desativação da superfície catalítica pela lixiviação das fases cataliticamente ativas, afastando-as do suporte para o meio reacional.^{146,147} Por esse motivo, os resultados das conversões para ciclos subsequentes seguiram a tendência de redução após o 1º ciclo. No entanto, a conversão observada após o 3º ciclo (55 %) ainda foi significativa e até excedeu os valores encontrados após o 1º ciclo dos outros dois catalisadores preparados neste trabalho (rotas 1 e 2, mostrado na Tabela 10). Na

comparação entre o presente resultado e trabalhos anteriores na literatura, alguns aspectos importantes devem-se levar em consideração, como o tempo de reação utilizado (3 h) e a simplicidade do tratamento catalítico para reutilização adotado aqui. Por exemplo, em um trabalho recente, Fadhil et al. (2018)¹⁴⁸ relataram o uso de CaO/acetato de potássio como catalisador heterogêneo na transesterificação de óleos não comestíveis; para investigar a possibilidade de reutilização, os catalisadores foram lavados com solventes como hexano e acetona e após 4 ciclos foi obtido um rendimento de 75 %. Em contrapartida, o catalisador usado no presente trabalho foi simplesmente armazenado a 100 °C antes da reutilização e uma conversão aceitável (55 %) ainda foram alcançados.

Tabela 12. Conversão por RMN de ^1H em biodiesel das reações de transesterificação obtidas com o catalisador Na_Ca_CA_800 em três ciclos de reutilização e o teor de Ca e Na presente nas amostras de biodieseis sintetizados.

Ciclos	C _{RMN} (%)	Teor de Ca (mg/kg)	Teor de Na (mg/kg)
1 ^o	91	< LQ _{Ca} ^a	< LQ _{Na} ^b
2 ^o	69	10,870 (5) ^c	0,9095 (3)
3 ^o	55	250,81 (7)	8,77 (1)

^a Limite de quantificação para Ca (LQ_{Ca}) = 0,32 mg/kg

^b Limite de quantificação para Na (LQ_{Na}) = 0,84 mg/kg

^c Os números entre parênteses indicam o desvio padrão das medidas.

Para entender melhor a redução da conversão durante a reutilização, o catalisador recuperado após o terceiro ciclo foi caracterizado por DRX, TG e RMN de ^{23}Na no estado sólido. Primeiro, uma redução significativa no teor de cinzas em massa para 16,1 % foi observado. Comparando isso com o teor de cinzas antes do processo de reação (77,3% em massa, Tabelas 8 e 9), a remoção de partículas inorgânicas durante a reação é evidente. De fato, o padrão de DRX obtido para este material (Figura 30) revela a presença de vários picos de difração fracos e um tanto amplos devido às fases Na_2CO_3 (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 191130)¹⁰⁹ e NaHCO_3 (picos de difração em $2\theta = 14,98; 18,32; 25,56; 28,95; 29,17; 30,21; 30,42; 33,36; 34,47; 39,05; 40,76; 44,48$ e $47,73^\circ$, ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 150700)¹⁰⁹, sem detecção dos picos de difração associados a CaO e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que eram visíveis no padrão registrado para o catalisador antes da reação (mostrado nas Figuras 20 e 21). Este resultado mostra que, durante os ciclos de reação, esses compostos de Ca são

mais facilmente lixiviados do suporte de carbono (CA) em comparação com as partículas de Na_2CO_3 . Por outro lado, a presença de espécies nanoestruturadas ou amorfas contendo Ca dispersas no suporte de carbono no catalisador reutilizado (não identificado por DRX) não pode ser descartada.

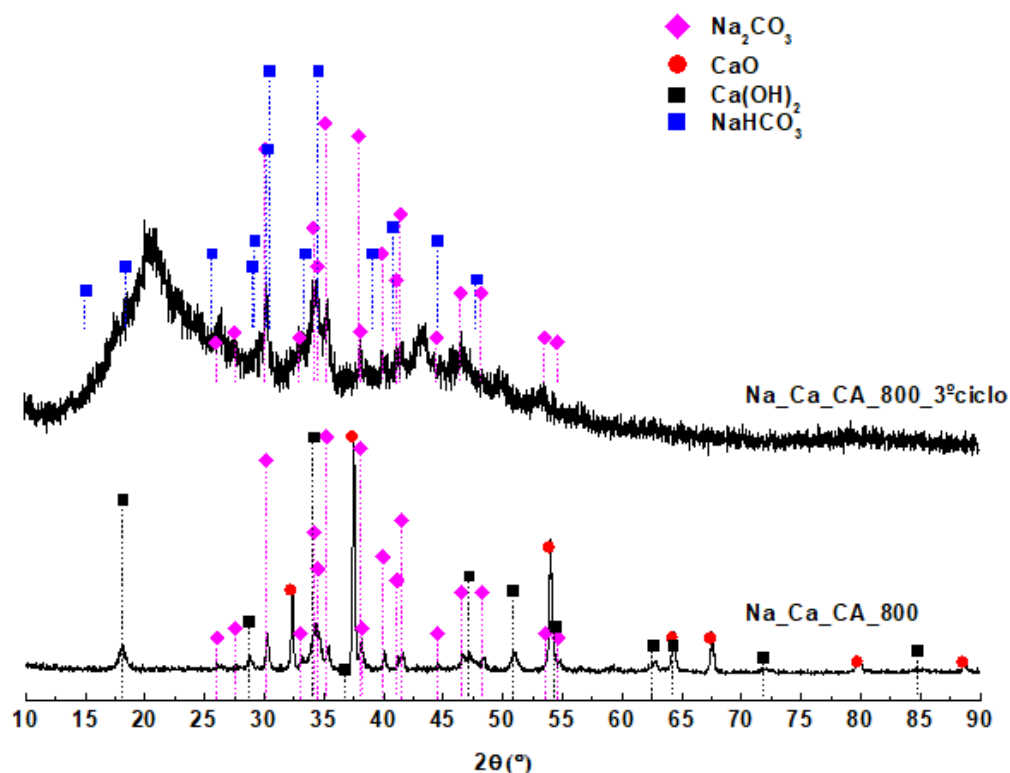


Figura 30. Padrões de DRX comparativos para o catalisador Na_Ca_CA_800 antes do primeiro ciclo e após o terceiro ciclo reacional.

Para investigar a lixiviação de espécies inorgânicas do catalisador Na_Ca_CA_800 durante os testes de reutilização, foram também determinados os teores de Ca e Na das amostras de biodiesel sintetizadas em cada ciclo de reação, como também mostrado na Tabela 12. A partir desses resultados, parece que os teores de Na e Ca da amostra de biodiesel sintetizada no 1^o ciclo são bastante reduzidos; a partir do 2^o ciclo, o teor de Ca lixiviado excede o limite definido pela norma europeia EN 14214 (5 mg/kg para Ca + Mg)¹⁴⁵; vale ressaltar, porém, que esses valores ainda são muito inferiores ao teor de Ca na amostra de biodiesel produzido usando CaO puro como catalisador (2274,45 (4) mg/kg). No caso do Na, os valores do teor de Na excedem o limite da norma europeia (5 mg/kg para K + Na) somente após o 3^o ciclo de reação. Esses resultados corroboram a relevância de se combinar as fases catalíticas

inorgânicas de CaO e Na₂CO₃ no suporte de CA, para mitigar a lixiviação das espécies ativas preservando atividade catalítica adequada para o catalisador reciclado, fornecendo bom valor de conversão de biodiesel.

A ocorrência de compostos contendo Na na estrutura do catalisador após os ensaios de reuso foram investigados também pela espectroscopia de RMN de ²³Na no estado sólido. Os espectros de RMN ²³Na no estado sólido registrados para a amostra de Na_Ca_CA_3_800 (antes do primeiro ciclo) e para o mesmo catalisador recuperado após o terceiro ciclo de reutilização são mostrados na Figura 31, juntamente com o espectro obtido para Na₂CO₃ puro, para comparação.

Como pode ser observado, o espectro de RMN de ²³Na do catalisador recuperado após o 3º ciclo de reutilização (amostra nomeada por Na_Ca_CA_800_3ºciclo, na Figura 31) não mostra nenhuma ressonância clara associada ao Na₂CO₃ cristalino. Este espectro é composto por duas contribuições sobrepostas com picos em cerca de 0 ppm (linha estreita) e -7 ppm (linha larga) e sem forma quadrupolar de segunda ordem evidente. É interessante notar que é esperado que os núcleos de ²³Na do NaHCO₃ deem um sinal nessa faixa de deslocamento químico.¹⁴⁹ Assim, é provável que o espectro observado contenha contribuições das fases de NaHCO₃ e Na₂CO₃ identificadas no padrão de DRX do catalisador reutilizado (Figura 31), composto por pequenos cristalitos e com baixo grau de ordem estrutural. Espera-se que esta falta de ordem cristalina cause uma distribuição de EFGs nos locais nucleares de ²³Na, levando a sinais de RMN alargados e mal definidos.¹⁰¹ Também existem vários exemplos de materiais porosos e/ou nanoestruturados contendo íons Na⁺ em ambientes desordenados e ricos em água, que dão origem a espectros de RMN de ²³Na com características semelhantes ao espectro obtido para o catalisador recuperado após o 3º ciclo de reutilização (Figura 31).^{110,139,140} No caso de carvões ativados obtidos por ativação química com NaOH, por exemplo, os espectros de RMN de ²³Na no estado sólido também foram compostos por duas contribuições sobrepostas, que foram associadas aos íons Na⁺ em ambientes com graus de hidratação distintos.¹³⁹

Esses resultados mostram então que o catalisador reutilizado ainda contém quantidades significativas de íons Na⁺, interagindo com a estrutura de carbono porosa e com as moléculas de água nela contidas. A conversão em biodiesel observada com a

utilização desse material provavelmente se deve à presença desses grupos contendo Na, fortemente ligados e não facilmente lixiviados do suporte de carbono poroso¹¹⁰ - um assunto que deve ser abordado com mais detalhes em trabalhos futuros.

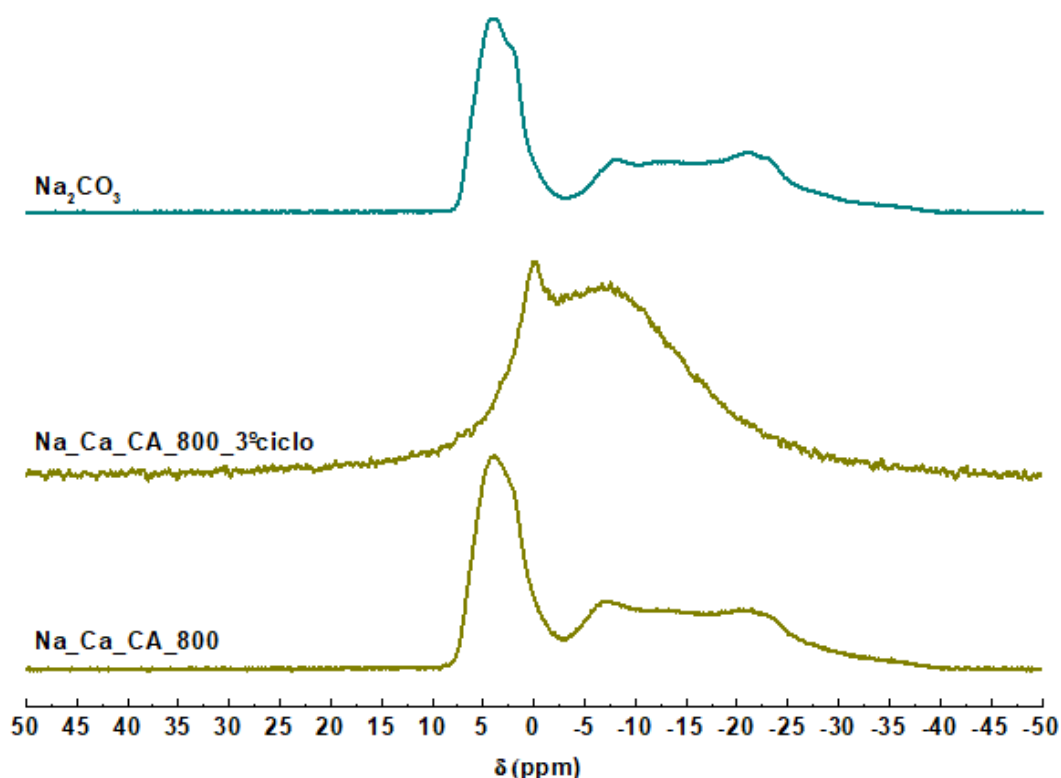


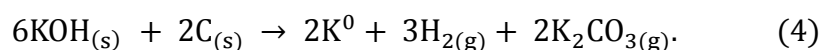
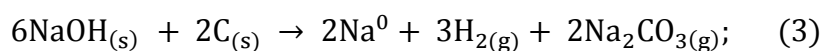
Figura 31. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido registrados para a amostra Na_Ca_CA_800 (antes da reação) e para o mesmo catalisador recuperado após o terceiro ciclo de reutilização (amostra denominada Na_Ca_CA_800_3ºciclo). O espectro obtido para o Na_2CO_3 puro também é exibido, para comparação.

5.3. Amostras PCC_Na, PCC_Li e PCC_K - caracterização e ensaios catalíticos

5.3.1. Caracterização dos catalisadores

Os padrões de DRX obtidos para todos os catalisadores sintetizados a partir da PCC utilizando NaOH nas diferentes proporções em massa são mostrados na Figura 32. Esses padrões evidenciam a presença de partículas de Na_2CO_3 cristalinas dispersas no suporte de PCC em todas as proporções em massa de NaOH utilizadas, conforme os ângulos $2\theta = 30,15; 35,24; 38,02; 39,97; 41,13; 41,50$ e $48,27^\circ$ (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 191130).¹⁰⁹ Nas proporções em massa de 1:2 e 1:3 é

possível perceber além dos picos referentes ao Na_2CO_3 , a presença da fase $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, conforme os ângulos $2\theta = 16,56; 16,91; 21,55; 32,31; 32,49; 33,35; 33,43; 36,27; 37,90; 40,26; 45,07$ e $45,21^\circ$ (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 080448).¹⁰⁹ Resultados semelhantes de compostos de Na_2CO_3 suportados em boemitas já foram reportados, sustentando a aplicabilidade deste componente, como a adsorção de gases de combustão.¹⁵⁰ Para o suporte de PCC, a interação com o NaOH promove a formação de carbonatos¹¹⁰, como o de sódio, pois o carbono da matriz carbonosa reage com o NaOH em altas temperaturas, promovendo a geração de poros na estrutura carbonosa e deixa como produto o carbonato disperso na superfície, além do desprendimento do gás H_2 . As equações 3 e 4 da interação química existente entre os hidróxidos (como o NaOH e KOH) e a PCC durante os tratamentos térmicos, para a geração de compostos como o Na_2CO_3 e K_2CO_3 sobre o suporte utilizado, podem ser expressas por:^{151,152}



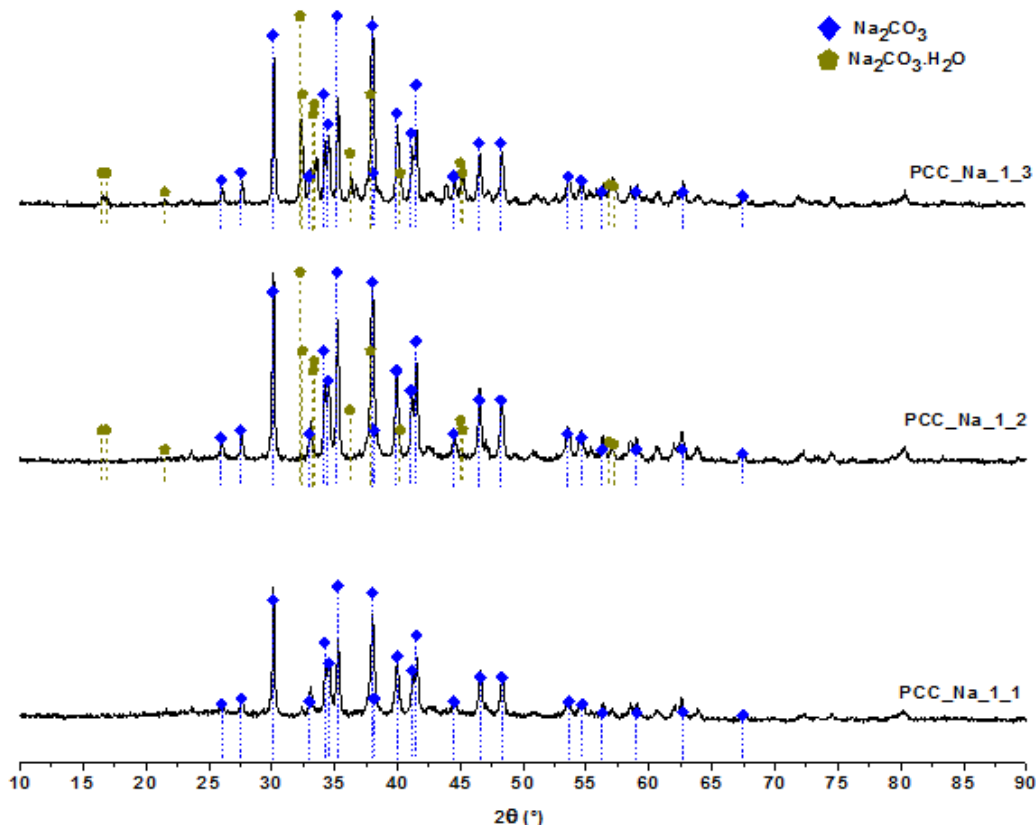


Figura 32. Padrões de DRX obtidos para os catalisadores preparados com a PCC e diferentes proporções em massa de NaOH.

Os difratogramas dos catalisadores preparados pela impregnação da PCC com LiOH e KOH (amostras PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1) são mostrados nas Figuras 33 e 34 em comparação com os difratogramas dos compostos Li_2CO_3 e K_2CO_3 puros. Após o tratamento térmico, percebe-se a formação de fases cristalinas de Li_2CO_3 (Figura 33) e $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 34), com a presença de picos de difração intensos e finos, evidenciando a alta cristalinidade das fases e o elevado tamanho médio de cristalitos, conforme os exemplos do conjunto dos picos padrões de difração $2\theta = 21,32; 23,41; 29,46; 30,61; 31,79; 34,101; 36,07; 36,95; 39,56; 39,93; 48,73$ e $59,73^\circ$ associados ao composto Li_2CO_3 apresentadas na ficha cristalográfica JCPDS - PDF# 221141 e do exemplo do conjunto de picos padrões de difração $2\theta = 23,02; 25,72; 26,91; 32,13; 32,33; 32,63; 41,32$ e $49,32^\circ$ associados ao composto $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ apresentadas na ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 110655.¹⁰⁹ Pelas medidas de DRX do catalisador PCC_K_1_1 em temperatura ambiente, foi perceptível constatar que a reação entre o KOH e a PCC, associado ao tratamento térmico, resultou na formação da fase

$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ dispersa na PCC. Com a utilização do KOH, houve a formação de um carbonato hidratado. Ao comparar cada catalisador com os difratogramas de raios-X dos compostos puros, para o K_2CO_3 puro, é perceptível unicamente a formação da fase cristalina de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (análoga ao do catalisador). Esse fato ocorreu porque o K_2CO_3 é muito higroscópico e a simples exposição do composto durante a manipulação é suficiente para permitir a reação com H_2O proveniente da umidade ambiente, levando à conversão na espécie química hidratada ($\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$).¹⁵³ A formação de K_2CO_3 durante o preparo de carvões ativados, relatada na literatura, apresentou comportamento análogo no que diz respeito a presença de fases hidratadas.¹⁵⁴ No caso do Li_2CO_3 e Na_2CO_3 puros, os difratogramas revelaram a fase cristalina idêntica à presente em cada catalisador preparado (PCC_Li_1_1 e PCC_Na_1_1), o que indica estabilidade dos compostos com relação a umidade do meio.

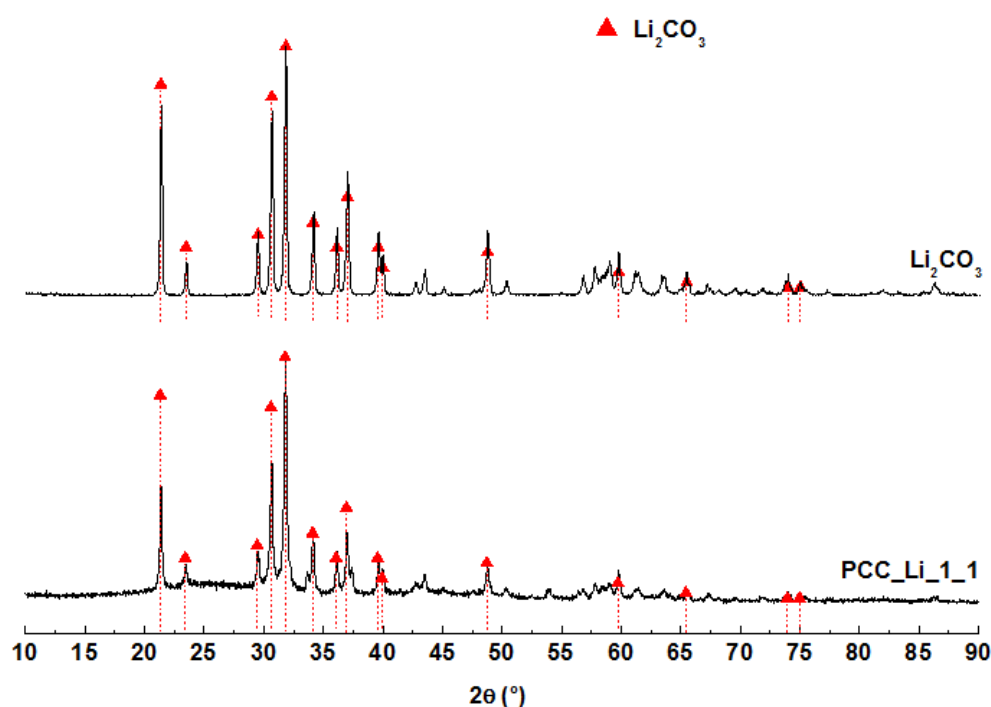


Figura 33. Padrões de DRX obtidos para o catalisador preparado com a PCC e LiOH em comparação com Li_2CO_3 puro.

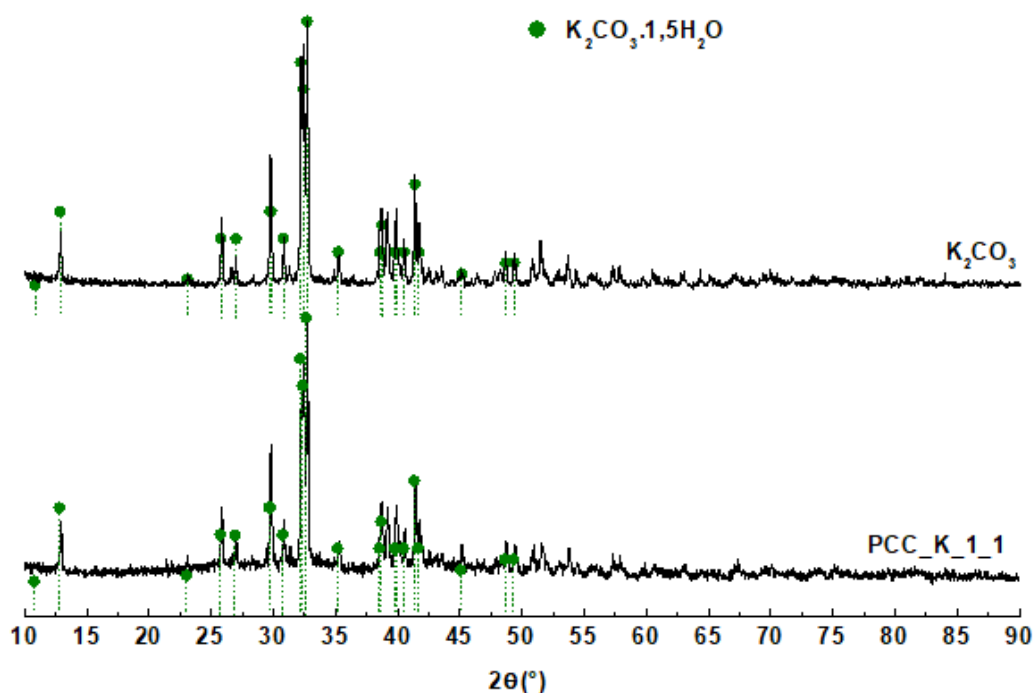


Figura 34. Padrões de DRX obtidos para o catalisador preparado com a PCC e KOH em comparação com K_2CO_3 puro.

A Figura 35 mostra as curvas de TG em atmosfera oxidante para os catalisadores $PCC_Na_1_1$, $PCC_Na_1_2$ e $PCC_Na_1_3$ em comparação com a PCC e com o Na_2CO_3 puro. Pelas curvas nota-se que a primeira queda de massa para os catalisadores ocorre entre cerca de 370-530 °C, denotando a queima do material carbonoso da PCC, confirmada por comparação da curva de TG para a PCC, onde a queima ocorre na temperatura próxima de 360 °C. A temperatura de queima da PCC nos catalisadores é relativamente alta, pois é provável que a presença dos carbonatos de sódio na superfície do material carbonoso dificulte a queima do suporte. Este comportamento foi percebido por Xu et al. (2019)¹⁵⁵, que prepararam carvões ativados com resíduos de tecidos de poliéster com diferentes sais de Fe. Os autores constaram que a presença do sal $FeSO_4$ na estrutura carbonosa não potencializou a pirólise dos materiais em questão. Após a queima, as massas residuais dos catalisadores permanecem estabilizadas até próximo de 900 °C, onde, gradativamente, ocorre um processo de degradação bem lento caracterizado pelos compostos carbonatados que existem no catalisador (Na_2CO_3), já relatado na literatura e corroborado pela decomposição do Na_2CO_3 puro, por comparação.¹²⁵

Para os outros catalisadores, PCC_K_1_1 e PCC_Li_1_1 (Figuras 36 e 37), as curvas de TG em atmosfera oxidante, em comparação com a PCC e com K_2CO_3 e Li_2CO_3 puros informam de forma análoga ao exposto anteriormente. A queima do material carbonoso inicia-se nas temperaturas próximas de 550 e 470 °C, respectivamente. Após a queima do suporte de PCC, para o catalisador PCC_K_1_1, o K_2CO_3 remanescente nas cinzas começa a degradar lentamente a partir de 850 °C, diferentemente do que ocorre para o catalisador PCC_Li_1_1, em que a degradação do Li_2CO_3 inicia-se em temperatura mais baixa, em cerca de 750 °C.

Os teores percentuais em massa de cinzas e de carbonatos dos catalisadores foram obtidos após a queima do suporte da PCC na temperatura de 750 °C e estão dispostos na Tabela 8. Os teores percentuais em massa dos carbonatos foram estimados a partir da subtração do teor de cinzas encontrado na PCC, do teor de cinzas dos catalisadores. Para os catalisadores preparados na proporção em massa de 1:1 da base utilizada, percebe-se que a quantidade de carbonato formado ultrapassa um percentual de 50 % em massa total do catalisador, sendo, portanto, uma parcela considerável da fase ativa presente no suporte. Para os catalisadores PCC_Na, o aumento da proporção em massa de NaOH utilizado no preparo dos catalisadores, resultaram no aumento percentual em massa de Na_2CO_3 em cada um deles.

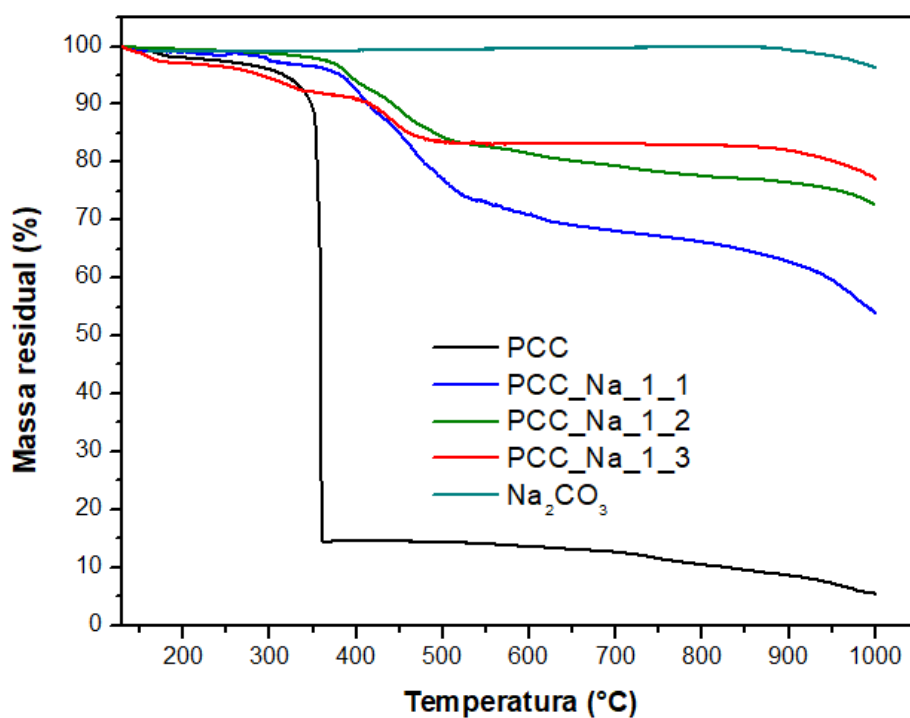


Figura 35. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O₂) obtidas para os catalisadores PCC_Na preparados em diferentes proporções em massa de NaOH em comparação com a PCC.

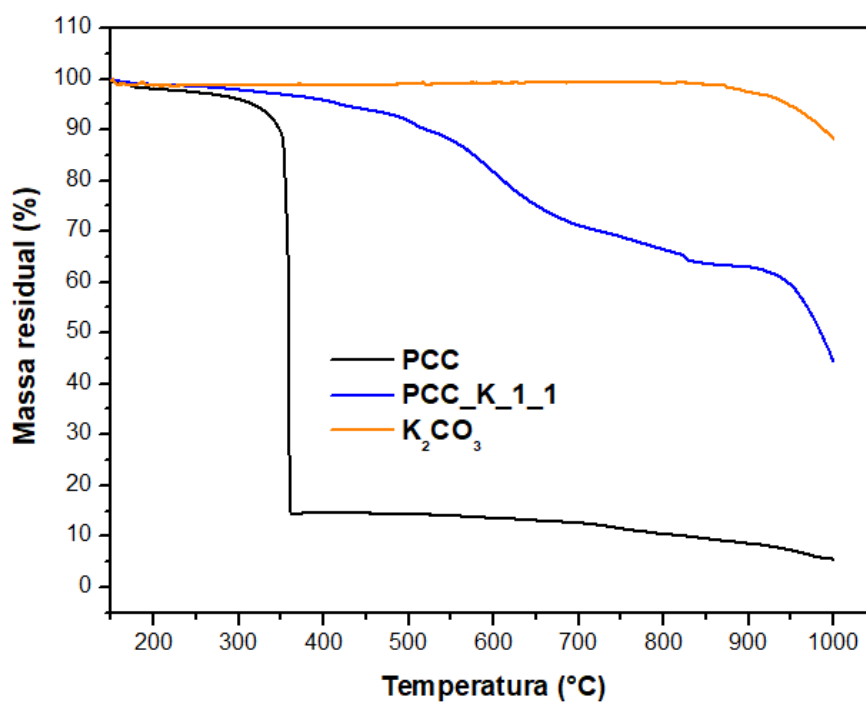


Figura 36. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O₂) obtidas para o catalisador PCC_K_1_1 em comparação com a PCC.

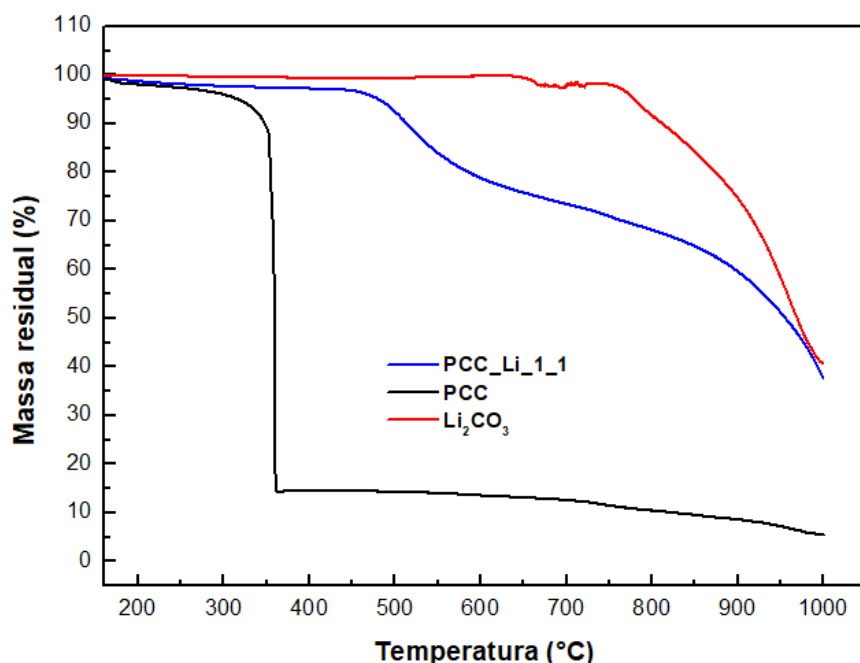


Figura 37. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O₂) obtidas para o catalisador PCC_Li_1_1 em comparação com a PCC.

Os valores de ASE dos catalisadores preparados, em comparação com o valor correspondente à PCC, são apresentados na Tabela 13. A maioria dos catalisadores preparados apresentaram ASE muito pequena, com valores na faixa de 1,5 a 3 m²/g, aproximadamente (com exceção do catalisador PCC_Na_1_3, que apresentou modesta ASE de 147,1 m²/g). No caso da PCC, o processo de carbonização a 700 °C por 1 h em fluxo de argônio não promoveu a formação de poros no material carbonoso, já que sua ASE apresentou o valor de 1,7 m²/g. Para as amostras PCC_Na, ensaios de lavagens com água destilada até pH neutro (pH aproximadamente 6-7) foram realizados para a retirada do Na₂CO₃ formado. Somente o carvão da amostra PCC_Na_1_3 apresentou elevada ASE (870 m²/g), o que não ocorreu com as amostras PCC_Na_1_1 e PCC_Na_1_2 lavadas da mesma forma, que apresentaram baixos valores de ASE (2,4 e 39 m²/g, respectivamente), indicando que somente a razão mássica de 1:3 entre a PCC e NaOH promoveu a ativação química do carvão. Pode-se observar que o processo de lavagem resulta na desobstrução dos poros produzidos no processo de ativação com a remoção do carbonato formado, o que explica a diferença de ASE entre as amostras lavadas e não-lavadas.¹⁵⁰

Tabela 13. ASE, teores de cinzas (%) e teores de Na_2CO_3 , Li_2CO_3 e K_2CO_3 (%) dos catalisadores preparados a partir da PCC e hidróxidos de Na, Li e K.

Amostras	Teores de cinzas (%)	ASE (m^2/g)	Teores de carbonatos (%) [*]
PCC	11,5	1,7	-
PCC_Na_1_1	67,2	2,2	55,7
PCC_Na_1_2	78,4	3,1	66,9
PCC_Na_1_3	83,1	147,1	71,6
PCC_Li_1_1	71,0	1,8	59,5
PCC_K_1_1	69,0	1,5	57,5

*Teores de carbonatos existentes de acordo com o catalisador preparado (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ou Li_2CO_3).

Os compostos contendo Na na estrutura dos catalisadores preparados com NaOH + PCC em diferentes proporções em massa também foram estudadas por meio da espectroscopia de RMN de ^{23}Na no estado sólido, tal qual ao conjunto de catalisadores Na_Ca_CA em diferentes temperaturas, da seção anterior. Os espectros de RMN de ^{23}Na registrados para as amostras dos catalisadores são mostrados na Figura 38, juntamente com o espectro obtido para Na_2CO_3 puro, para comparação. O espectro obtido para o catalisador de PCC_Na_1_1 é muito semelhante ao obtido para o Na_2CO_3 puro, o que confirma a identificação anterior por DRX (Figura 32), de que o Na presente no catalisador está predominantemente na forma de Na_2CO_3 , de maneira semelhante ao apresentado nos catalisadores Na_Ca_CA_700 e Na_Ca_CA_800 já discutidos.¹¹⁰ Nas amostras PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3, observou-se uma alteração nos espectros na faixa de deslocamento de -7 a -23 ppm, que pode estar associada a hidratação do material, uma vez que para estes catalisadores foi identificada por DRX a fase $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Brauckmann et al. (2019)¹⁵⁶ observaram modificações na posição e forma dos sinais presentes no espectro de RMN de ^{23}Na de fibras de aramida devido a hidratação do material, como consequência da maior mobilidade dos íons de Na presente na fase hidratada. Um estudo semelhante pode ser realizado, submetendo os catalisadores produzidos neste trabalho ou mesmo o carbonato de sódio anidro a um ambiente saturado e umidade a fim de investigar os efeitos da hidratação no espectro de RMN de ^{23}Na destes materiais.

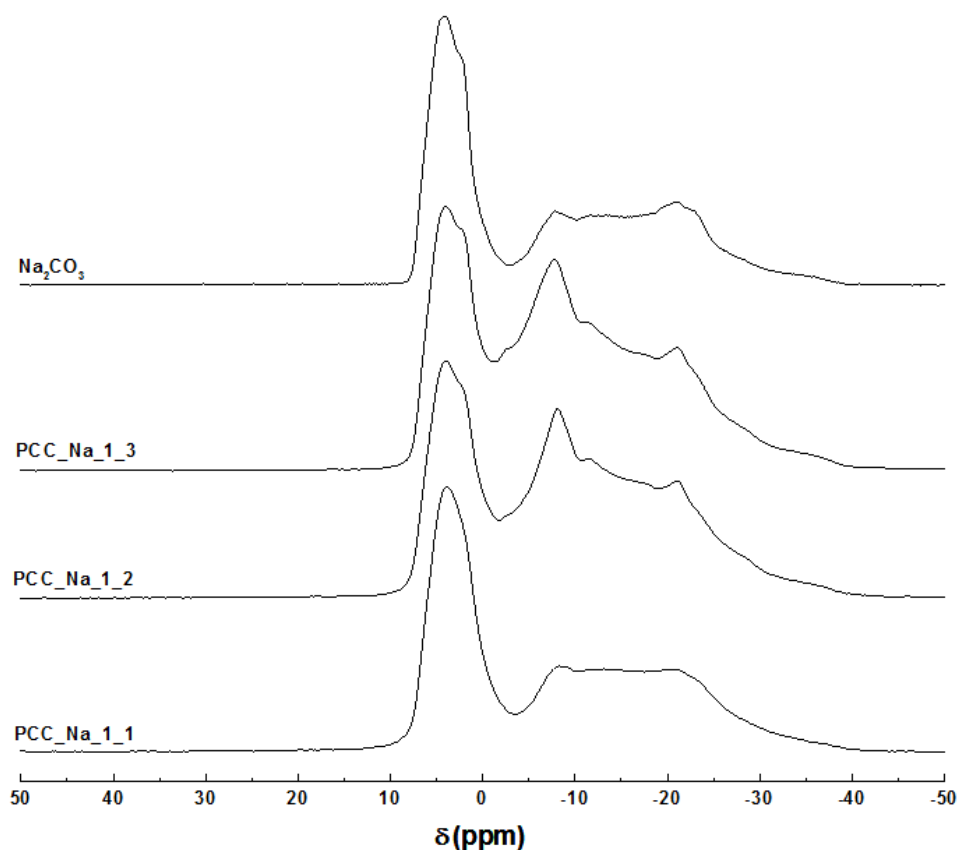


Figura 38. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido para os catalisadores preparados com diferentes proporções em massa de NaOH em comparação com o espectro do composto Na_2CO_3 puro.

Analogamente, o catalisador de lítio PCC_Li_1_1 foi investigado por espectroscopia de RMN de ^7Li no estado sólido, cujo espectro, em comparação com o composto Li_2CO_3 puro, pode ser visto na Figura 39. Os três picos à esquerda e direita do pico central são bandas laterais, que estão presentes devido às interações quadrupolares elétricas anisotrópicas entre o núcleo e o gradiente de campo elétrico na posição do núcleo, uma vez que o núcleo ^7Li é quadrupolar (com spin 3/2); assim, quando se utiliza a técnica de MAS, as bandas laterais aparecem como réplicas do sinal principal separadas deste por uma frequência igual à frequência de rotação.¹⁵⁷ O resultado apresentado no espectro de ^7Li do catalisador PCC_Li_1_1 apresentou-se muito semelhante ao espectro do Li_2CO_3 puro, com pequenos deslocamentos ao redor de 0 ppm (0,44 ppm para o PCC_Li_1_1 e 0,71 ppm para o Li_2CO_3 puro), Figura 39, confirmando a presença desse composto no catalisador preparado. Esse fato é mostrado na literatura também para diferentes compostos de lítio, como Li_2O , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ e LiCl .¹⁵⁸, onde há uma variação na faixa de 2,8 a -1,0 ppm, mostrando que para diferentes compostos diamagnéticos contendo íons Li^+ o deslocamento do pico

central varia muito pouco.

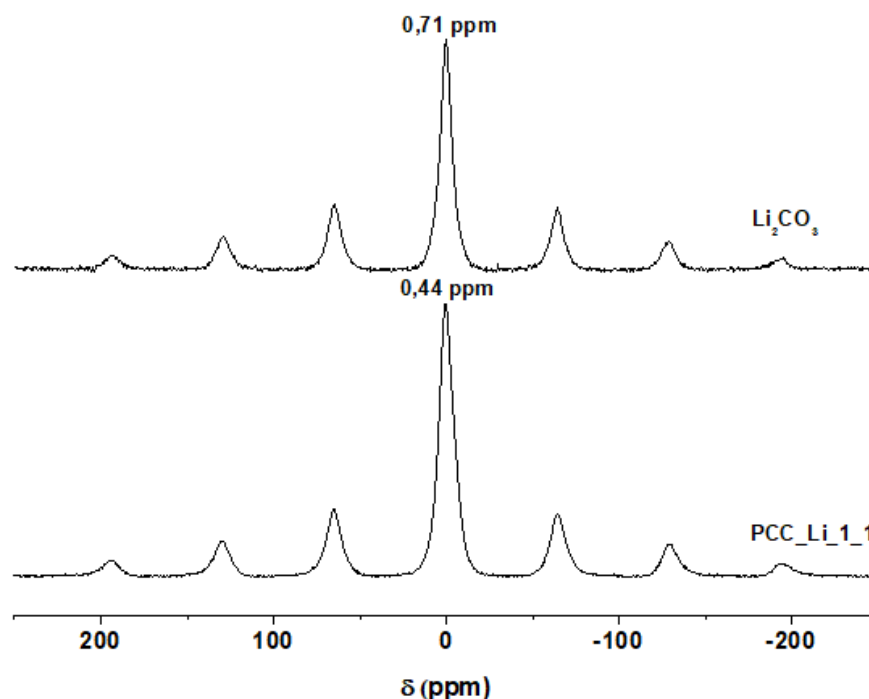


Figura 39. Espectros de RMN de ^7Li no estado sólido para o catalisador PCC_Li_1_1 em comparação com o espectro do composto Li_2CO_3 puro.

As imagens de MEV registradas para os catalisadores preparados com a PCC e NaOH em comparação com a PCC estão mostradas na Figura 40. Pelas imagens comparativas dos catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3, é perceptível um grande número de partículas, cujas estruturas apresentam-se no formato de agulhas (acicular) e cristais aglomerados de silvita dispersados na superfície da PCC, com comprimentos na faixa de 10 μm . Materiais de carbonatos, como o de sódio, são comumente reportados na literatura possuindo crescimento de cristais na forma de agulhas ou aglomerados^{159–161}, em contraste com a característica da superfície da PCC, sendo mais lisa e com poucos materiais particulados oriundos da biomassa. Um fato a se destacar é que à medida que se aumenta a proporção em massa de NaOH no preparo do catalisador, a quantidade das estruturas aciculares e cristais aglomerados de silvita também aumentam, o que confirma os valores encontrados para os teores de Na_2CO_3 determinados por TG.

As imagens de MEV obtidas para os catalisadores PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1, em comparação com o catalisador PCC_Na_1_1 e a PCC estão mostradas na Figura

41. A imagem da superfície do catalisador PCC_Li_1_1 apresentou uma elevada quantidade de partículas, com estruturas na forma de cristais aglomerados homogeneamente distribuídas de tamanho próximo a 10 μm , de modo semelhante ao PCC_Na_1_1. Um fato interessante para a superfície do catalisador PCC_Li_1_1, é a inexistência das formas de crescimento de cristais aciculadas, percebidas também no conjunto de catalisadores de PCC_Na. No caso do catalisador PCC_K_1_1, a imagem revela uma superfície formada por aglomerados irregulares distribuídos¹⁶² sobre a superfície do suporte da PCC.

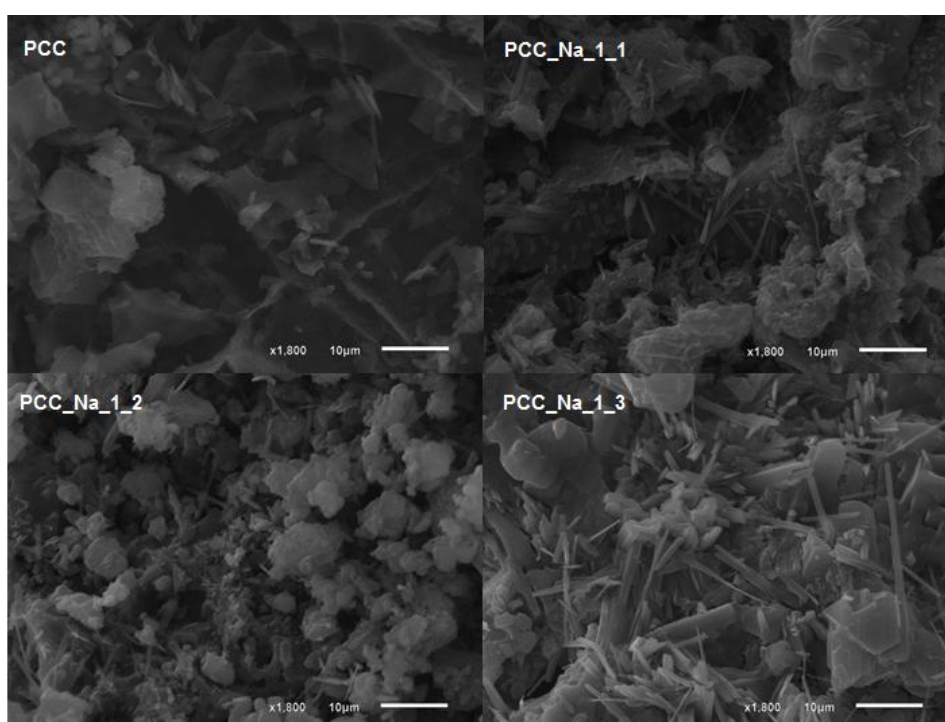


Figura 40. Imagens de MEV registradas para os catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3 com ampliação de 1800 $\times$, em comparação com a PCC.

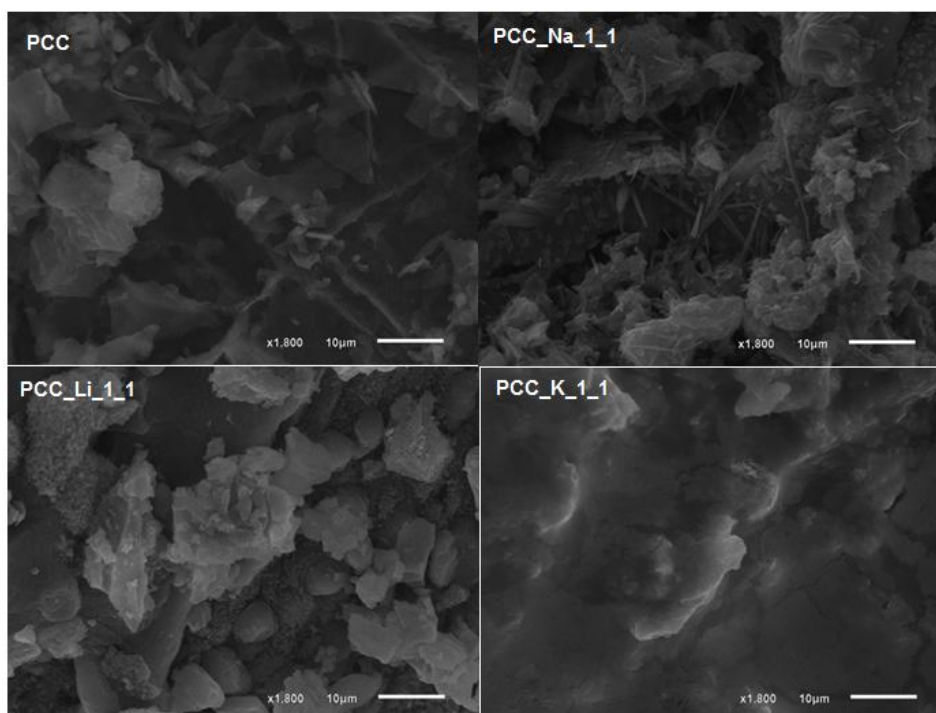


Figura 41. Imagens de MEV registradas para os catalisadores PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1_K em comparação com as imagens do catalisador PCC_Na_1_1 e a PCC, com ampliação de 1800×.

As Figuras 42 e 43 mostram os espectros de FT-IR registrados para os catalisadores sintetizados a partir da PCC + NaOH (com diferentes proporções em massa) e PCC + LiOH e KOH, respectivamente. Pela Figura 42, é observada bandas de absorção próximas de 1423, 880 e 701 cm^{-1} , características de carbonatos, estando em concordância com o apresentado na literatura.^{163,164} Como a diferença entre as amostras PCC_Na_1_1, PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3 são a proporção em massa inicial de NaOH utilizada, a presença dessas bandas corrobora os resultados determinados por DRX apresentados. Para o catalisador PCC_K_1_1 (Figura 43) são observadas bandas de absorção de estiramento próximas de 701, 880, 1058, 1357 e 1446 cm^{-1} , características de íons CO_3^{2-} , corroborando a existência fase de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ reveladas por DRX.¹⁶⁵ Para o catalisador PCC_Li_1_1, os espectros de FT-IR apresentam também bandas amplas próximas de 730, 858, 1410 e 1528 cm^{-1} . As bandas com menores números de onda representam dois modos distintos de vibração associados ao grupo CO_3^{2-} ; as bandas com maiores números de onda estão relacionadas ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação C-O presente no Li_2CO_3 . O espectro desse catalisador apresenta-se semelhante ao de materiais à base de Li_2CO_3 ¹⁶⁶ identificados na literatura, o que está de acordo com os resultados de

DRX apresentados. De forma geral, o modo de vibração presente nos três carbonatos existentes nos catalisadores possuem semelhantes modos vibracionais, o que pode diferenciar cada um deles é o número de onda associado ao modo de vibração, pois o cátion metálico influencia na vibração do grupo CO_3^{2-} . Como o Li^+ possui o menor raio iônico, a interação química com o CO_3^{2-} ocorre de forma mais intensa, resultando em maior energia para a vibração das ligações C-O, ocorrendo vibrações com número de onda em 1528 cm^{-1} . Como Na^+ possui raio iônico intermediário, o número de onda para a vibração C-O ocorre em 1423 cm^{-1} e para K^+ (maior raio iônico), em 1357 cm^{-1} (além de 1446 cm^{-1} mencionado no espectro).¹⁶⁷

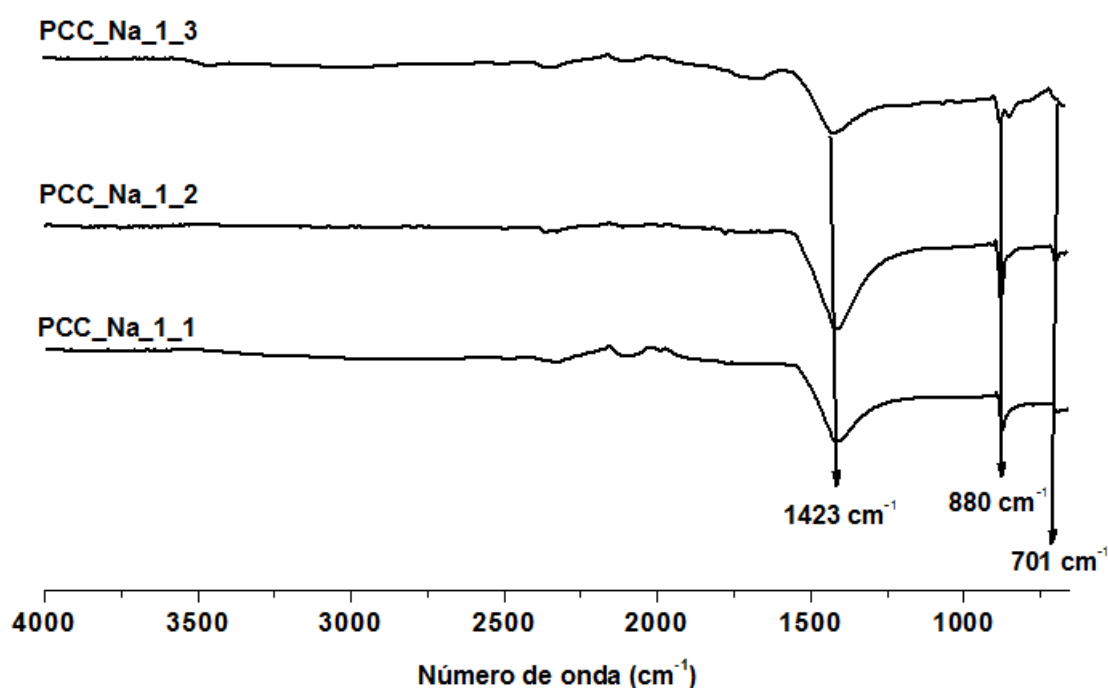


Figura 42. Espectros de FT-IR para os catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Na_1_2 e PCC_Na_1_3.

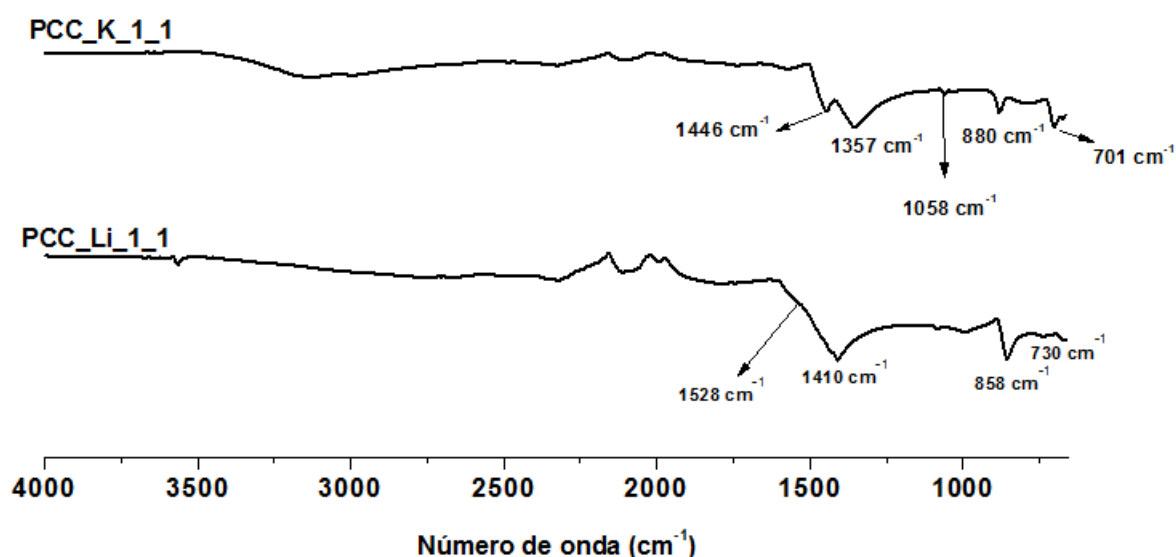


Figura 43. Espectros de FT-IR para os catalisadores PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1.

5.3.2. Ensaios catalíticos

O êxito na aplicação deste conjunto de catalisadores na reação de síntese de biodiesel por transesterificação do óleo de soja com metanol foi constatado mediante ao aparecimento do sinal singleto próximo de 3,66 ppm, associado ao grupo metoxila (OCH_3) característico de biodieseis metílicos nos espectros de RMN de ^1H das amostras de biodieseis sintetizados¹⁰⁴, de maneira análoga ao conjunto de catalisadores sintetizados à base de Ca e Na no suporte de CA. A conversão por RMN (C_{RMN}) dos biodieseis para cada um dos catalisadores empregados, foram calculados utilizando também a equação 1, após a determinação das intensidades relativas do sinal singleto do grupo metoxi próximo a 3,66 ppm e do sinal tripleto devido ao grupo metileno (αCH_2) adjacente à função éster do triacilglicerol (próximo a 2,30 ppm).¹⁰⁴ Na Figura 44 é mostrado o espectro do biodiesel sintetizado utilizando o catalisador PCC_K_1_1 a 5 % em massa do catalisador em relação ao óleo de soja, como um exemplo típico dos espectros registrados dos biocombustíveis preparados por essa classe de catalisadores suportados na PCC (outro exemplo utilizando o catalisador PCC_Na_1_2 na concentração de 3 % em massa em relação ao óleo de soja pode ser visto no Anexo IX).

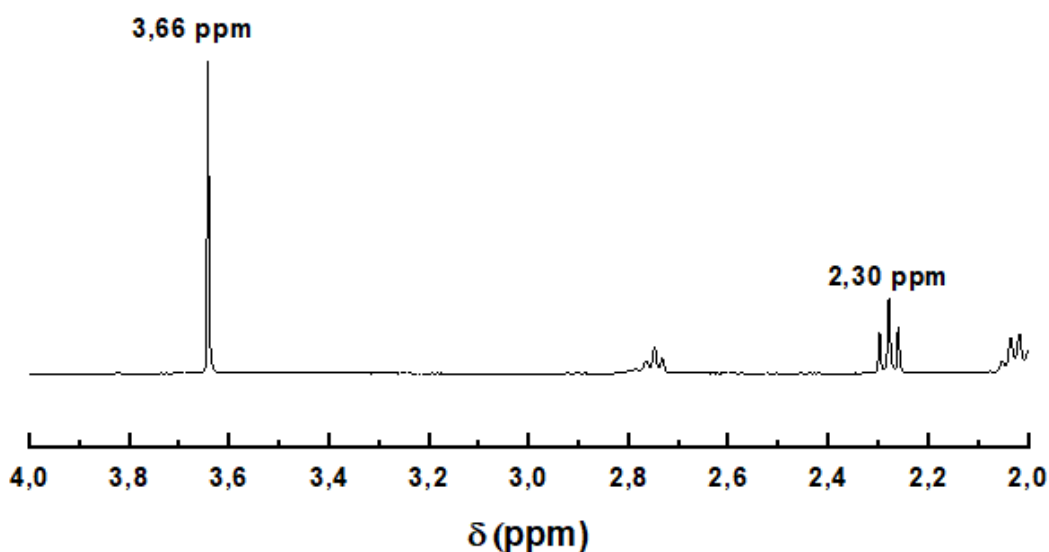


Figura 44. Espectro de RMN de ¹H do biodiesel sintetizado utilizando o catalisador PCC_K_1_1.

Utilizando primeiramente os catalisadores PCC_Na_1_1, PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1 os ensaios catalíticos tiveram o propósito de avaliar o efeito da concentração desses catalisadores no meio reacional, variando a concentração percentual em massa na faixa de 1-5 % em relação ao óleo de soja. Os resultados da conversão por RMN de ¹H, expostos na Tabela 14, informam que, na faixa de concentração estudada, para o catalisador PCC_Na_1_1, a maior conversão em ésteres metílicos ocorreu quando foram utilizados 3 % em massa do catalisador. Quando se utilizou a concentração percentual em massa de 5 %, houve uma redução de 11 % na conversão (72 %), o que indica que a quantidade ótima dessa faixa é de 3 % em massa de catalisador. Conforme relatado na literatura¹⁶⁸, ao encontrar um percentual ótimo de concentração de catalisador, espera-se que a conversão passe a ser cada vez menor, em virtude do aumento da viscosidade do sistema reacional, impossibilitando a transferência de massa do meio, tal qual parece ter ocorrido para o catalisador PCC_Na_1_1, resultando no decréscimo do valor de conversão encontrado. Outros problemas vinculados à redução de rendimentos reacionais quando se ultrapassa a concentração ótima são os impactos negativos no que diz respeito a custos de produção do biodiesel, o que não é recomendável para possíveis aplicações industriais.¹⁶⁸

Tabela 14. Conversão por RMN de ^1H em biodiesel de acordo com o catalisador e sua concentração empregada no meio reacional.

$C_{\text{RMN}}(\%)$ em biodiesel para diferentes valores da concentração do catalisador no meio reacional			
Catalisadores	1 % m/m	3 % m/m	5 % m/m
PCC_Na_1_1	37	83	72
PCC_Na_1_2	-	89	-
PCC_Na_1_3	-	89	-
PCC_Li_1_1	89	88	91
PCC_K_1_1	92	91	92

Na transesterificação utilizando PCC_Li_1_1 os resultados foram um pouco diferentes. O incremento na concentração em massa do catalisador praticamente não influenciou no desempenho catalítico, apresentando, nas três concentrações utilizadas, elevados valores de conversões com uma diferença de 3 % de conversão entre a menor e maior concentração percentual em massa aplicada. Como a incerteza típica para os valores de conversão por RMN de ^1H calculados foram de cerca de 1 % nas reações de transesterificação utilizando os catalisadores CaO puro e Na_Ca_CA_800 (como discutido na seção 5.2), os resultados mostram claramente que, para catalisadores de Li_2CO_3 dispersos em matrizes carbonosas de PCC, a menor concentração no preparo de biodiesel foi suficiente para obter um valor elevado de conversão. Em um estudo recente, Ayoob e Fadhil (2019)¹⁶⁹ estudaram a potencialidade catalítica na transesterificação de óleos não comestíveis com catalisadores de Lítio suportados em carvões ativados preparados a partir de sucata de pneus, cujo preparo se deu a partir da impregnação com LiOH. Desse estudo, identificaram um aumento no rendimento com a elevação da concentração do catalisador no meio reacional, encontrando uma concentração ótima em 3 % em massa; após esse valor, os rendimentos passaram a ser reduzidos. A vantagem apresentada neste trabalho, em comparação com o mostrado por Ayoob e Fadhil (2019)¹⁶⁹, é que a associação entre a PCC utilizada e Li_2CO_3 no preparo do catalisador PCC_Li_1_1 não influenciou de maneira prejudicial na conversão, no que diz respeito a problemas de viscosidade e de transporte de massa, não havendo queda nos valores de conversão por RMN de ^1H em biodiesel com o aumento da concentração do catalisador, acima da concentração ótima, como foi observado para o caso do PCC_Na_1_1.¹⁶⁸

Utilizando o catalisador PCC_K_1_1, a constatação é análoga ao catalisador PCC_Li_1_1, ou seja, não houve elevação nos valores de conversões com o incremento da concentração do catalisador no meio reacional, apresentando valores na faixa de 91 a 92 % de conversão (Tabela 14), indicando que um percentual de 1 % em massa de catalisador é suficiente para altos valores de conversão.

Baseando-se na concentração encontrada para o catalisador PCC_Na_1_1, que produziu maior valor de conversão em biodiesel (83 %), ao comparar os três catalisadores mantendo-se constante a razão mássica de base utilizada (1:1), percebe-se que a conversão catalítica segue a seguinte ordem decrescente: PCC_K_1_1 > PCC_Li_1_1 > PCC_Na_1_1. A explicação para a conversão intermediária do catalisador de lítio e a menor conversão obtida para o catalisador contendo sódio pode estar relacionada ao raio iônico de cada metal alcalino presente nesses carbonatos¹⁶⁷. Como a catálise heterogênea é responsável por uma reação de superfície, os reagentes devem acoplar-se na superfície das fases ativas para início da reação, nos exemplos utilizados, as fases ativas são os carbonatos devido à presença das cargas positivas de cada metal e negativa associada ao CO_3^{2-} , conforme ilustrado para o caso do Na_2CO_3 , na Figura 45.

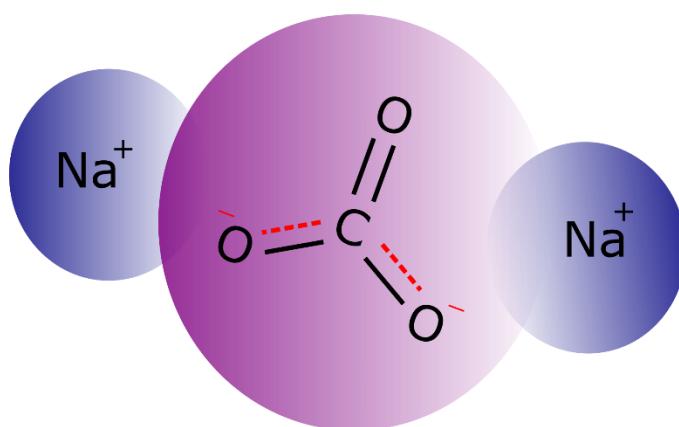


Figura 45. Esquema da fase ativa presente no catalisador de PCC_Na.¹⁷⁰

Como o raio iônico de Li^+ é menor, o acoplamento entre o metanol e a superfície ativa do catalisador de lítio (Li_2CO_3) ocorre de maneira mais efetiva, de modo que a polarização da ligação entre o oxigênio (O) da metoxila e o hidrogênio torna-se mais

eficiente, resultando em uma conversão superior ao do catalisador PCC_Na_1_1, conforme ilustrado na Figura 46.

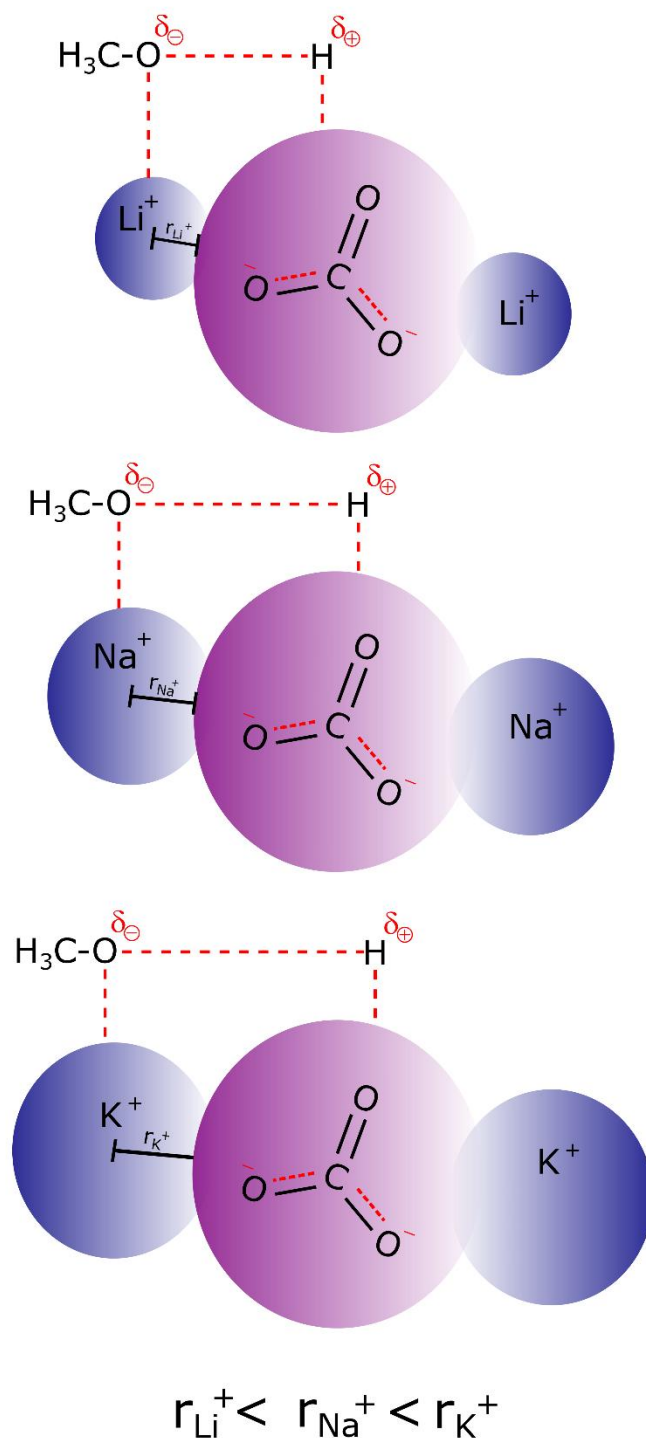


Figura 46. Acoplamento do metanol na respectiva fase ativa de cada catalisador PCC_Li, PCC_Na e PCC_K para o início da reação de transesterificação.

A maior conversão atribuída ao catalisador PCC_K_1_1 não pode ser explicada por esse raciocínio, pois há a possibilidade do composto $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ hidratado disperso na PCC se dissolver no metanol durante a síntese e, com a presença de glicerol como subproduto, a solubilidade potencializa-se ainda mais, conforme já relatado para o caso do composto anidro.^{171,172} Quando isso ocorre demasiadamente, o mecanismo reacional passa a ser majoritariamente homogêneo, com formação do alcóxido metílico pela captura do H ligado ao oxigênio do álcool pela base conjugada do carbonato de potássio (CO_3^{2-}).

Ainda com relação aos catalisadores PCC_Na, buscando compreender a influência da quantidade de NaOH inicialmente empregada no preparo dos catalisadores para a catálise de biodiesel, além dos parâmetros reacionais fixados, como temperatura e tempo de reação, foi mantido a concentração percentual em massa de catalisador no meio reacional de 3 % (concentração que produziu maior valor de conversão para o catalisador PCC_Na_1_1), para ensaios de transesterificação. Os resultados também estão apresentados na Tabela 9. Pelos valores de conversão calculados, percebe-se que para quantidades de NaOH adicionadas a partir da proporção 1:2, seguindo as mesmas condições reacionais de transesterificação, os resultados apontam, o mesmo valor de conversão (89 %) de biodiesel. Isso mostra que se pode sintetizar partículas de Na_2CO_3 dispersas na matriz carbonosa da PCC, em quantidade intermediária (PCC_Na_1_2), com alto valor de conversão, consumindo menor quantidade de NaOH, que a utilizada no preparo do catalisador PCC_Na_1_3.

Como o catalisador PCC_Na_1_2 apresentou o mesmo desempenho que o catalisador de PCC_Na_1_3, utilizando uma quantidade de NaOH menor no preparo, ele foi escolhido dentre os três catalisadores preparados para os ensaios de reúso.

5.3.3. Ensaios de reúso dos catalisadores

Para os ensaios de reúso, foram escolhidos os seguintes catalisadores: PCC_Na_1_2 (concentração de 3 % em massa em relação ao óleo de soja); PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1, nas concentrações de 5 % em massa em relação ao óleo de soja. Os resultados das conversões por RMN de ^1H em cada ciclo estão apresentados na Tabela 15.

Iniciando pelo catalisador PCC_Na_1_2, em que a concentração utilizada na reação foi diferente dos demais nos testes de reutilização, vale destacar que o

resultado da conversão no 1º ciclo (o espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado está apresentado no Anexo IX) foi determinado a partir de uma nova reação, com outra amostra, de modo que o resultado mostrado na Tabela 15 apresenta-se diferente do que está na Tabela 14. Após 3 ciclos reacionais, pode-se observar para o catalisador PCC_Na_1_2 a persistência de elevada conversão, pois do 1º ao 3º ciclo houve uma queda de somente 10 % nos valores de conversões, sendo que a comparação entre 2º e 3º ciclos apresentam valores muito próximos. Esses resultados sugerem que, após cada ciclo reacional, a fase catalítica heterogênea associada ao composto Na_2CO_3 (possivelmente combinada com outras espécies contendo íons Na^+) continua residindo no catalisador sólido, permitindo sua aplicação nas reações posteriores, ou seja, o efeito de lixiviação para esse catalisador é reduzido. Na seção anteriormente apresentada, o catalisador Na_Ca_CA_800, após a sua reutilização completa, houve a lixiviação da fase ativa de CaO , permanecendo fases cristalinas de NaHCO_3 e Na_2CO_3 dispersas no suporte poroso utilizado, que provavelmente atuaram na catálise garantindo bons valores de conversão. O estudo apresentado neste capítulo com a PCC apresentando conversão elevada após 3 ciclos de aplicação do catalisador PCC_Na_1_2, corrobora a contribuição das partículas dos carbonatos de sódio dispersas em materiais carbonosos, sugeridas no trabalho anterior após a caracterização do catalisador após a reutilização.

Existe a possibilidade de as partículas de Na_2CO_3 dispersas na PCC formarem, na superfície do catalisador, espécies de gliceróxidos de sódio com ação heterogênea, por meio da interação com glicerol, monoacilglicerol e diacilglicerol (intermediários na reação de transesterificação) elevando ainda mais a conversão de biodiesel, como já reportado no caso da aplicação de CaO .^{169,173}

Tabela 15. Conversão por RMN (C_{RMN}) de ^1H em biodiesel para os catalisadores utilizados nos ensaios de reutilização.

C_{RMN} (%) em biodiesel com a utilização dos catalisadores em cada ciclo reacional			
Ciclos reacionais	PCC_Na_1_2	PCC_Li_1_1	PCC_K_1_1
1º	91	91	92
2º	79	29	12
3º	81	0,7	-

Para a compreensão do comportamento catalítico desse catalisador, após cada

ciclo reacional foi realizada a caracterização do catalisador recuperado por DRX, análise do teor de cinzas por TG e RMN de ^{23}Na no estado sólido.

Os resultados obtidos pela análise de DRX do catalisador PCC_Na_1_2 antes e após cada ciclo reacional são mostrados na Figura 47. Pelos difratogramas de raios-X, é perceptível a permanência da fase cristalina de Na_2CO_3 em todas as amostras desse catalisador, antes e após cada um dos ciclos reacionais (ficha cristalográfica JCPDS - PDF# 191130).¹⁰⁹ A fase residual de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presente no catalisador desaparece após o 1º ciclo reacional, devido a remoção da água presente no retículo cristalino do carbonato hidratado quando em contato com o metanol durante a etapa de síntese do biodiesel, já que água e metanol são compostos químicos solúveis. Ellingboe e Runnels (1966)¹⁷⁴ estudaram a solubilidade de Na_2CO_3 em uma mistura de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{metanol}$ e constataram o rápido decréscimo da solubilidade com o incremento de alíquotas percentuais em massa de metanol. Em uma concentração acima de 99 % do teor em massa de metanol, foi possível dissolver aproximadamente 0,3 % em massa de Na_2CO_3 . Pelos estudos dos autores, pode ser aceitável a possibilidade de sais monohidratados possuírem comportamentos semelhantes no que diz respeito a solubilidade, com isso, a fase residual de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ presente no catalisador pode ter se dissolvido no metanol, como consequência de efeitos de lixiviação, comumente ocorridos em catálise heterogênea. Nos difratogramas do catalisador PCC_Na_1_2 (Figura 47) após cada ciclo reacional, percebe-se também um crescimento de uma contribuição alargada nas proximidades angulares de 20° , que não se percebia no catalisador antes do primeiro ciclo. Tendo em vista que o catalisador foi reutilizado sem nenhum procedimento de tratamento anterior, como lavagens com solventes orgânicos¹⁴⁸, as moléculas orgânicas oriundas do processo reacional (por exemplo: triacilglicerol, glicerol, etc.) em associação com o suporte de PCC podem ter sido responsáveis pela formação do máximo alargado próximo de 20° , que são característicos de estruturas amorfas.

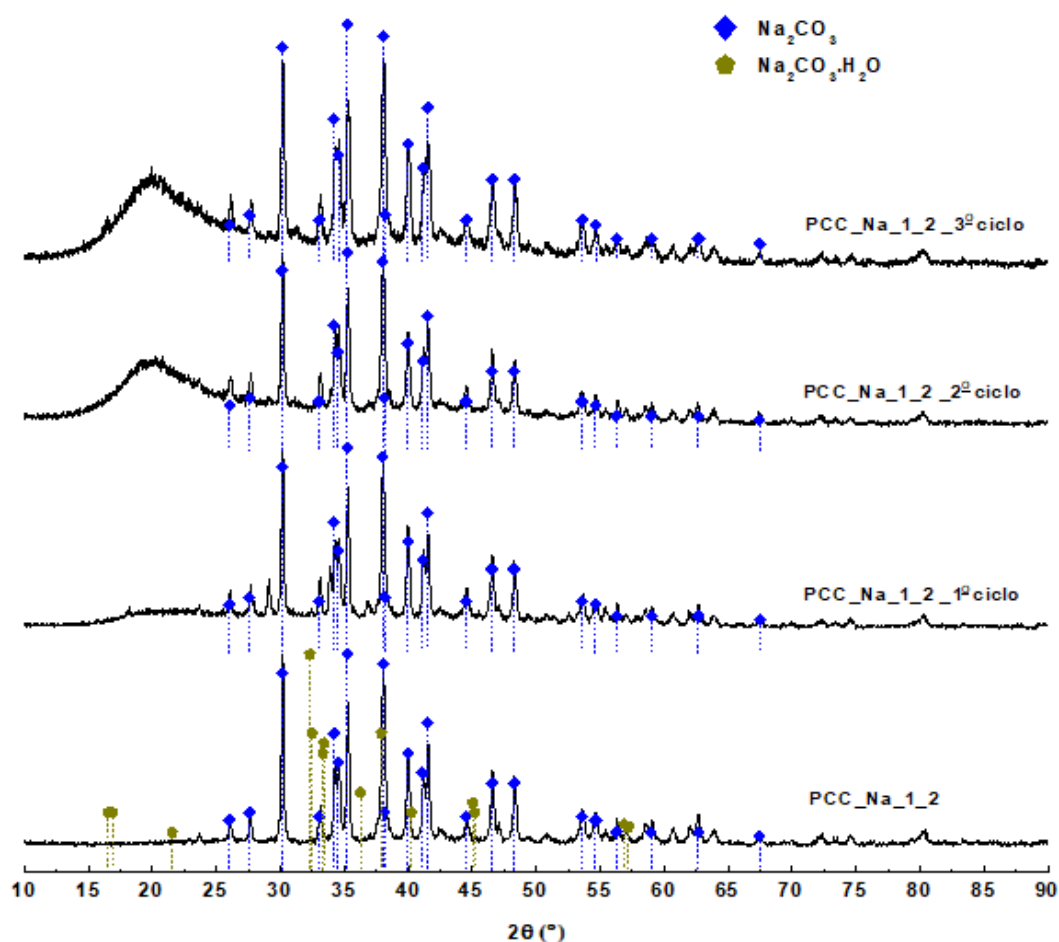


Figura 47. Padrões de DRX do catalisador PCC_Na_1_2 antes e após cada ciclo reacional.

Os teores de cinzas e carbonatos determinados por TG em atmosfera oxidante (O_2) a $750\text{ }^{\circ}C$ do catalisador PCC_Na_1_2 informados na Tabela 16 mostram que houve redução nesses teores no catalisador após cada ciclo reacional, sendo atingido, após o 2º ciclo, o valor de 46,3 % para o teor de massa em Na_2CO_3 . Em contrapartida, a redução não é suficientemente grande para acarretar redução significativa no desempenho catalítico do catalisador, ou seja, partículas de Na_2CO_3 dispersas na matriz da PCC, em uma concentração inicial aproximada de 67 % em massa podem promover a síntese de biodiesel com bons valores de conversões após 3 ciclos seguidos, com baixa perda da fase ativa responsável pela catálise, corroborado pelo teor em massa de 32,5 %, após o 3º ciclo. Ao trabalhar com Na_2CO_3 puro em catálise de biodiesel metílico utilizando óleo de colza, Malins (2018)¹⁷² constatou a aplicabilidade desse carbonato ao investigar sua recuperação após 5 ciclos reacionais. Foi observado que esse sal pode ser recuperado do meio reacional em mais de 80 % do peso, por meio de lavagem com metanol, centrifugação e secagem, além da

recuperação por combustão do glicerol remanescente da reação. Com a recuperação do catalisador, foi possível obter elevados rendimentos reacionais até o quinto ciclo. A novidade deste trabalho reside na associação de Na_2CO_3 na PCC, com aplicação heterogênea de catálise, promovendo a síntese de biodiesel de óleo de soja com elevados valores de conversões após o 3º ciclo (81 %), utilizando o catalisador sem qualquer tratamento experimental anterior a cada reação, estando ainda assim, em bom acordo com os resultados observados no trabalho divulgado por Malins (2018).¹⁷²

Tabela 16. Teores de cinzas e de carbonatos dos catalisadores aplicados nos ensaios de reuso.

Catalisadores	Teores de cinzas após cada ciclo reacional (%)	Teores de carbonatos após cada ciclo reacional (%) ^a	Intensidade dos sinais de RMN de ²³ Na e ⁷ Li (u.a./g) ^b
PCC_Na_1_2_1ºciclo	64,9	53,4	13,77
PCC_Na_1_2_2ºciclo	57,8	46,3	14,08
PCC_Na_1_2_3ºciclo	44,0	32,5	12,03
PCC_Li_1_1_1ºciclo	28,5	17,0	35,90
PCC_Li_1_1_2ºciclo	24,4	13,0	14,07
PCC_Li_1_1_3ºciclo	16,7	5,2	8,10
PCC_K_1_1_1ºciclo	26,1	14,6	-
PCC_K_1_1_2ºciclo	5,0 ^c	-	-

^aTeores de carbonatos existentes de acordo com o catalisador preparado (Na_2CO_3 , K_2CO_3 ou Li_2CO_3).

^bA intensidade dos sinais de RMN dos núcleos de ²³Na (faixa de deslocamento químico aproximada de - 41 a 13 ppm) e ⁷Li (intensidade do pico central) foram normalizadas pela massa da amostra presente no rotor durante a análise.

^cTeor percentual em massa de cinzas abaixo do teor da PCC.

Os espectros de RMN de ²³Na do catalisador PCC_Na_1_2 após cada ciclo reacional em comparação com o catalisador antes do 1º ciclo, estão dispostos na Figura 48. Pelos espectros constata-se a presença da ressonância associada ao Na_2CO_3 cristalino no catalisador após cada ciclo reacional, conforme comparação com o espectro do Na_2CO_3 puro (Figura 38) e em concordância com os resultados de DRX. Esse resultado mostra a permanência das fases de Na_2CO_3 na matriz carbonosa utilizada, após cada ciclo reacional, justificando os eficientes resultados de conversões apresentados (Tabela 15). Comparando a intensidade dos sinais de RMN de ²³Na após cada ciclo reacional, percebe-se que os valores possuem pequena diferença e que houve pequena redução da intensidade conforme a reutilização do catalisador (intensidades após o 1º e o 3º ciclo), indicando a baixa capacidade de lixiviação, em

concordância com o observado na determinação do teor de Na_2CO_3 por meio da TG. É perceptível o desaparecimento da contribuição da linha espectral no espectro na faixa de deslocamento aproximada de -7 a -23 ppm, já após o 1º ciclo. Provavelmente a interação entre o catalisador (que possuía fase residual de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e o metanol resultou na solubilização da fase de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ no metanol, levando em consideração o comportamento semelhante do carbonato hidratado com o anidro, no que diz respeito ao contato com metanol.¹⁷⁴ Como a fase hidratada é residual, é provável que na pequena quantidade do carbonato que se dissolve, esteja contida a fase hidratada, desaparecendo a contribuição da linha espectral atribuída ao RMN de ^{23}Na , presente na fase $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Com a dissolução do $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o espectro de RMN de ^{23}Na observado no catalisador do 2º ciclo em diante, assemelha-se somente ao Na_2CO_3 puro, conforme já identificado por DRX (Figura 47). Todavia, uma investigação mais aprofundada a respeito da contribuição da linha espectral apresentada no espectro de RMN de ^{23}Na do catalisador PCC_Na_1_2 é necessária e será objeto de estudos futuros.

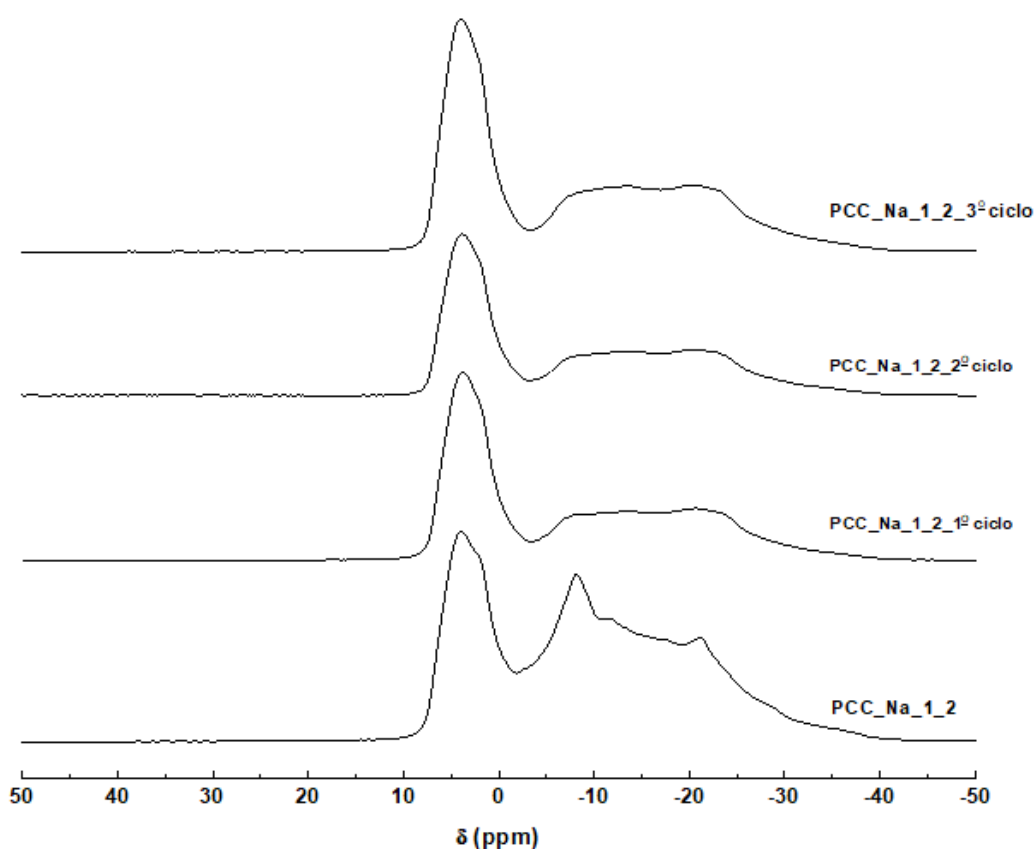


Figura 48. Espectros de RMN de ^{23}Na no estado sólido para o catalisador PCC_Na_1_2 antes e após cada ciclo reacional.

Para o catalisador PCC_Li_1_1, os valores de conversão para cada ciclo reacional estão apresentados na Tabela 15. Pelos resultados em geral, compreende-se que, já após o 1º ciclo, há uma grande redução na conversão, ou seja, do 1º para o 2º ciclo é registrado uma queda de cerca de 60 % e no 3º ciclo a conversão é praticamente nula. Desses valores, pode-se inferir que a fase ativa de Li_2CO_3 dispersa na matriz da PCC, pode ter sofrido lixiviação e também o bloqueio por ação adsorção das moléculas orgânicas (óleo, biodiesel e glicerol)¹⁶⁹ do processo reacional na superfície do catalisador. Para identificar possíveis motivos da redução drástica da eficiência de transesterificação, o catalisador foi caracterizado por DRX, análise de cinzas e teor de carbonatos por TG e RMN de ^7Li no estado sólido.

Os difratogramas de raios-X do catalisador PCC_Li_1_1 antes e após cada ciclo reacional estão na Figura 49. Pelos difratogramas de raios-X, de forma análoga ao percebido anteriormente para o catalisador PCC_Na_1_2, há a existência da fase cristalina de Li_2CO_3 em todas as amostras desse catalisador, após cada etapa dos ciclos reacionais (ficha cristalográfica JCPDS - PDF # 221141).¹⁰⁹ Esse resultado informa que as fases ativas estão dispersas na PCC, porém com a redução da intensidade dos picos de difração após cada ciclo. A remoção da fase de Li_2CO_3 contribui significativamente para a redução dos valores de conversão, como relatado na Tabela 15. É também perceptível a incorporação de moléculas orgânicas oriundas do meio reacional¹⁶⁹, devido ao aumento da contribuição do máximo alargado próximo ao ângulo de 20° , já identificado a sua ocorrência durante os ensaios de reúso do catalisador PCC_Na_1_2.

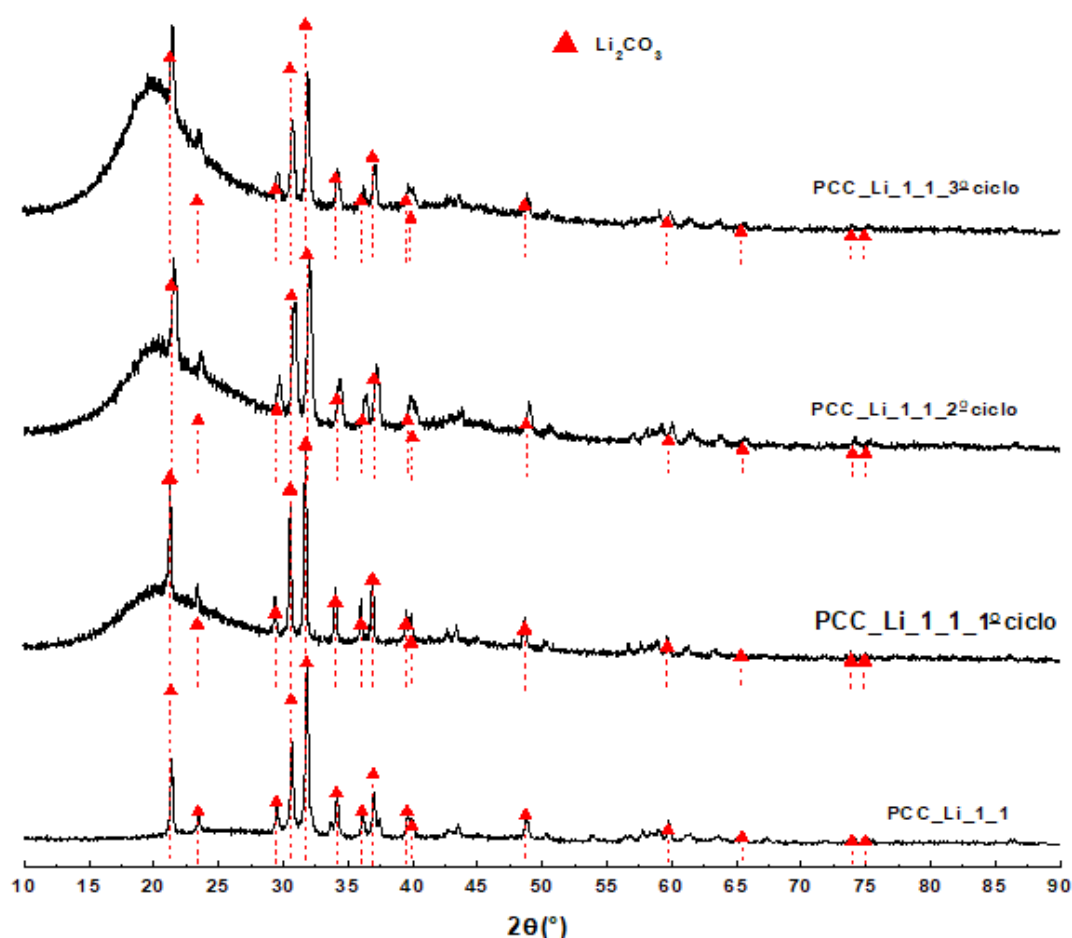


Figura 49. Padrões de DRX para o catalisador PCC_Li_1_1 antes e após cada ciclo reacional.

As determinações dos teores de cinzas e de Li_2CO_3 para esse catalisador após o reuso foram realizadas a partir de ensaios de TG em atmosfera oxidante (O_2) na temperatura de 750 °C (Tabela 16). Pelos valores, houve consideráveis reduções do teor de cinzas e Li_2CO_3 após o 1º ciclo reacional e, no caso do teor em massa de Li_2CO_3 , atingiu o valor de 5,2 % após o 3º ciclo. A redução da fase ativa influencia no desempenho reacional do catalisador, degradando os sítios ativos onde ocorre a polarização das ligações químicas dos reagentes, na superfície do catalisador, como apresentado na literatura.¹⁶⁹ É importante salientar também que, embora o teor de Li_2CO_3 tenha sido reduzido no catalisador após o 3º ciclo, outros fatores já citados a respeito da influência das moléculas orgânicas do próprio meio reacional (triacilglicerídeo, glicerol, etc.) contribuem no impedimento do fornecimento de maiores rendimentos reacionais, com o bloqueio dos sítios ativos remanescentes. Esse bloqueio das fases ativas em catalisadores heterogêneos pode acabar sendo mais proeminente em carbonatos cujo cátion possui baixo raio iônico, como o Li (Figura

46).¹⁶⁷ O valor elevado de conversão no primeiro ciclo (91 %) é justificado pela elevada concentração da fase ativa inicial no catalisador (59,5 % em massa de Li_2CO_3) e a ausência de bloqueio por quaisquer moléculas orgânicas do meio reacional.

Os espectros de RMN de ^7Li do catalisador PCC_Li_1_1 após cada ciclo reacional também foram registrados e estão em comparação com o catalisador antes do 1º ciclo e com Li_2CO_3 puro na Figura 50. Pelos espectros constata-se a presença do sinal associado ao Li_2CO_3 no catalisador ao longo de todos os ciclos reacionais, indicando a presença da fase ativa dispersa na PCC, responsável pela catálise, em comum acordo com os resultados apresentados pelas medidas de DRX (Figura 49). Após os ensaios de RMN de ^7Li do catalisador após cada ciclo reacional, nota-se a redução da intensidade do sinal do pico central, conforme os valores apresentados na Tabela 16. A presença da fase ativa de Li_2CO_3 identificada por RMN de ^7Li com intensidade de sinal decrescente, em conjunto com as análises de DRX (que apresentaram a redução da intensidade dos picos de difração) e teor de carbonato determinado por TG (com a redução após cada ciclo), justificam a redução dos valores de conversão de biodiesel por conta da lixiviação das fases ativas de Li_2CO_3 . A queda após a reutilização do catalisador também foi investigada por Fadhil e Ayoob (2019)¹⁶⁹, os quais reportaram queda no rendimento na reação de transesterificação e a atribuíram à lixiviação de Li^+ para o meio reacional através da quebra da ligação de Li_2CO_3 por conta dos sucessivos tratamentos no catalisador, bem como ao bloqueio dos sítios ativos por moléculas orgânicas presentes no meio reacional, reduzindo a quantidade de sítios ativos para as reações subsequentes.^{169,175,176}

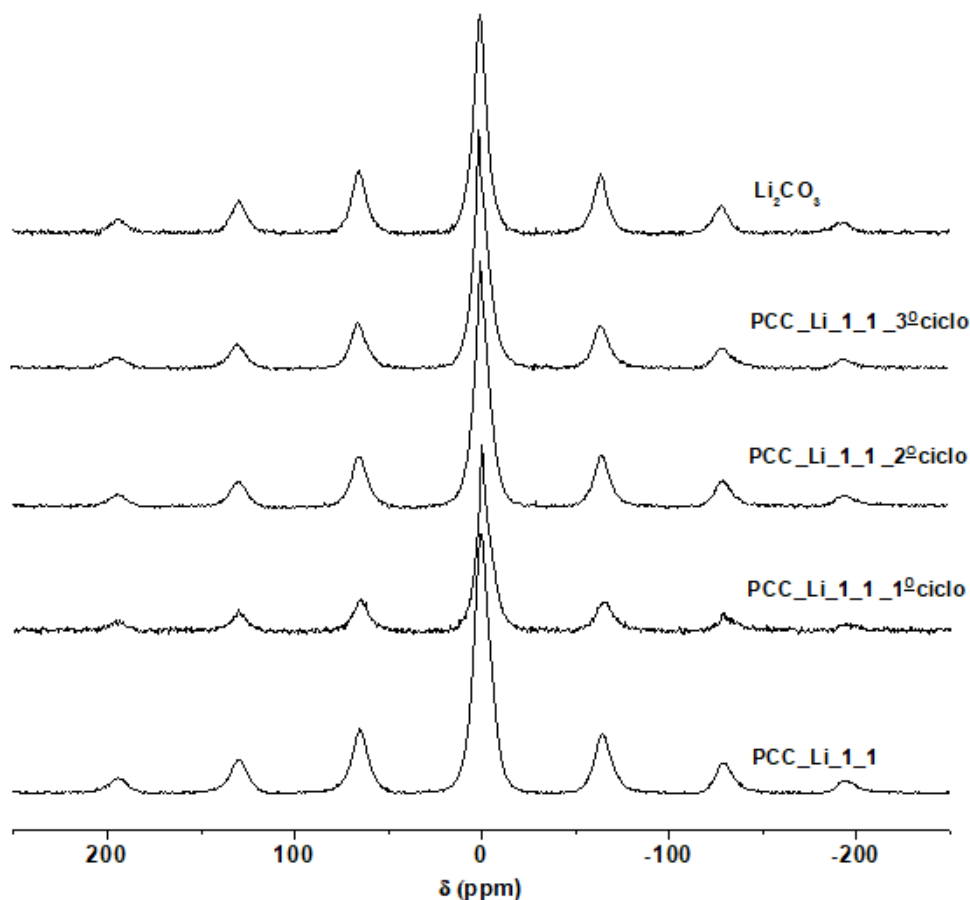


Figura 50. Espectros de RMN de ^7Li no estado sólido do catalisador PCC_Li_1_1 antes e após cada ciclo reacional, em comparação com o Li_2CO_3 puro.

O catalisador PCC_K_1_1, utilizado somente em dois ciclos reacionais, apresentou elevada redução da conversão já após o 1º uso, apresentando valores de 92 e 12 % de conversão em ésteres metílicos no 1º e no 2º ciclos, respectivamente (Tabela 15). Para investigar a redução de 80 % da conversão, foram realizadas análises de DRX e TG desse catalisador após cada ciclo reacional.

Pela análise de DRX do catalisador PCC_K_1_1 (Figura 51), percebe-se claramente a lixiviação da fase ativa de $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ presente inicialmente no catalisador conforme a aplicação nos distintos ciclos reacionais, devido a redução da intensidade dos picos de difração associados a essa fase e a mudança no perfil do difratograma. Ou seja, o carbonato, ao entrar em contato com o metanol no 1º ciclo reacional, foi praticamente todo lixiviado da estrutura carbonosa, restando uma pequena quantidade da fase ativa após o 1º ciclo, formando pequenos cristalitos e a contribuição com máximos alargados próximo de 20° , oriundo da adsorção de moléculas orgânicas do meio reacional, de modo análogo ao observado para os outros

catalisadores. A elevada solubilidade de K_2CO_3 em metanol foi investigada e relatada por Malins (2018)¹⁷², de maneira equivalente, a espécie hidratada dispersada sobre a PCC possui o mesmo comportamento. As análises do teor de cinzas a 750 °C e do teor de K_2CO_3 , informado na Tabela 16, corroboram o observado por DRX, ou seja, ocorre uma redução de aproximadamente 40 % no teor de cinzas e no teor de K_2CO_3 após o primeiro ciclo reacional, o que sugere que essa fase ativa não possui interação efetiva com o suporte da PCC, com os aglomerados de cristais somente recobrando a superfície da PCC, como observado pela imagem de MEV, da Figura 41. Essa dispersão superficial implica na lixiviação majoritária. O teor de cinzas de 5 % apresentado (abaixo do teor de cinzas de 11,5 % da PCC, apresentado na Tabela 13) pode estar relacionado à lixiviação de materiais inorgânicos associados ao próprio suporte, ou seja, a reação inicial entre KOH e PCC durante o preparo do catalisador, pode ter contribuído para a disponibilidade de constituintes inorgânicos da PCC formando compostos solúveis no meio reacional, reduzindo o teor de cinzas do suporte após o 2º ciclo reacional para um valor abaixo do teor de cinzas da PCC, não sendo possível determinar o teor percentual de K_2CO_3 . Trabalhos na literatura com esse carbonato disperso em materiais de carbono porosos evidenciam a perda da atividade catalítica pela lixiviação do carbonato.^{177,178}

O processo de lixiviação passa a caracterizar um mecanismo reacional diferente do heterogêneo, ou seja, a espécie CO_3^{2-} dissociada no meio reacional, passa a atuar como base, reagindo com metanol, formando o alcóxido de potássio. O alcóxido promove a transesterificação pelo ataque ao carbono carbonílico como uma típica reação de catálise homogênea, formando o bicarbonato no meio reacional (HCO_3^-).¹⁷² Essa argumentação justifica a elevada conversão no primeiro ciclo reacional e a queda repentina no 2º ciclo. Como o raio iônico do K é muito maior do que os do Li e Na¹⁶⁷ (Figura 46), o K_2CO_3 torna-se um carbonato com muito maior disposição em se dissociar e realizar a catálise pela via homogênea. O estudo variando a faixa de concentração de 1-5 % em massa em relação ao óleo de soja do catalisador (Tabela 14), que mostrou altos valores de conversão desde o valor de 1 %, indica que esse fato ocorreu devido ao comportamento catalítico homogêneo dessa fase ativa, justificado pelas análises de DRX e TG realizadas para esse catalisador após os dois ciclos reacionais utilizados.

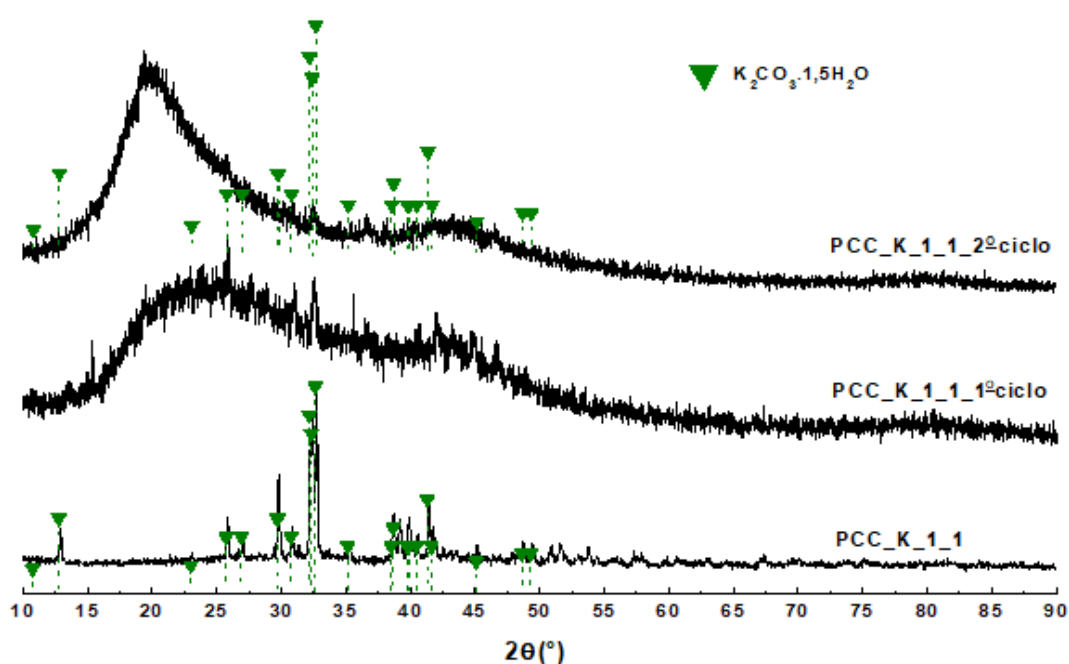


Figura 51. Padrões de DRX do catalisador PCC_K_1_1 antes e após cada ciclo reacional.

Buscando uma comparação da conversão dos catalisadores PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1 aplicados nos ensaios de reúso com 5 % em massa de concentração no meio reacional, foram realizados ensaios de catálises com os compostos Li_2CO_3 e K_2CO_3 puros, com cerca de 0,3 g no meio reacional (referente a quantidade em massa das fases ativas presentes nos catalisadores preparados, como determinado por TG), mantidos constantes todos os outros parâmetros reacionais. O Li_2CO_3 aplicado apresentou uma conversão de transesterificação de 80 %; esse valor pode ser comparado à conversão obtida para o catalisador contendo partículas de Li_2CO_3 dispersas na PCC, o qual, no primeiro ciclo, apresentou uma conversão superior (91 %, Tabela 9) ao carbonato utilizado na sua forma pura, indicando que a dispersão desse material em materiais carbonosos oferece vantagens em termos catalíticos.

O ensaio aplicando o K_2CO_3 puro apresentou também uma conversão elevada de 93 %. Após a reação e centrifugação do meio reacional, não havia nenhum resíduo sólido do catalisador aplicado, ou seja, houve a sua solubilização no metanol e, após a formação do glicerol como subproduto, a dissolução foi potencializada, como já explicado. Por conta disso, conclui-se que o mecanismo de catálise ocorreu exclusivamente pela via homogênea.

6. CONCLUSÃO

Utilizando três metodologias distintas de impregnação/precipitação, foi possível sintetizar vários catalisadores contendo partículas de CaO dispersas em um suporte de carvão ativado comercial, com diferentes tratamentos térmicos (500-800 °C). Todos os catalisadores preparados apresentaram área superficial específica relativamente alta e diferentes conteúdos de partículas inorgânicas, compostas principalmente por CaO, Ca(OH)_2 e Na_2CO_3 , além das fases de $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{CaCO}_3$, CaCO_3 e $\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, dependendo da via de preparação. Para a comparação das metodologias, foram realizados ensaios catalíticos envolvendo a reação de transesterificação do óleo de soja com metanol para os catalisadores preparados na faixa de temperatura de 500-800 °C visando à produção de biodiesel. Os melhores resultados em termos de conversão percentual determinada por RMN de ^1H foram encontrados para os catalisadores contendo uma mistura de cristais de CaO e Na_2CO_3 dispersos na estrutura porosa do carbono preparados nas temperaturas de 700 e 800 °C (que atingiram conversão de 91 % para o caso do catalisador Na_Ca_CA_800). Os testes de reutilização do catalisador Na_Ca_CA_800 revelaram uma queda na conversão após 3 ciclos; no entanto, os catalisadores reutilizados (obtidos apenas com secagem, sem uso de solventes orgânicos) ainda apresentaram atividade significativa. Isso foi atribuído à permanência dos íons Na^+ na estrutura porosa do material carbonáceo usado como suporte, conforme revelado pela análise por espectroscopia de RMN de ^{23}Na do catalisador reutilizado. Os teores de íons Ca^{2+} (para o 1º ciclo) e íons Na^+ (para o 1º e 2º ciclos) lixiviados nas amostras de biodiesel sintetizado estavam dentro dos limites aceitáveis - o que contrasta com o cenário verificado quando o CaO puro foi usado como catalisador para comparação. Isso ilustra a relevância de combinar as fases catalíticas inorgânicas com o suporte poroso de carbono, a fim de mitigar a lixiviação das espécies ativas, preservando ainda atividade catalítica adequada para os catalisadores reciclados.

Em outra vertente do trabalho, foram preparados catalisadores contendo cristais de carbonatos de Na, Li e K misturados com um carvão vegetal de baixa ASE derivado de palha de café (PCC). Os catalisadores preparados denominados de PCC_Na apresentaram partículas de Na_2CO_3 e $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, dependendo da quantidade de

NaOH utilizada no preparo. Os catalisadores PCC_Li_1_1 e PCC_K_1_1 apresentaram partículas de Li_2CO_3 e $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, dispersas na PCC. Os catalisadores apresentaram excelentes valores de conversão percentuais na reação de síntese de biodiesel para diferentes concentrações dos catalisadores no meio reacional. No caso do catalisador PCC_Na_1_1, após a concentração ótima de 3 % em massa, houve a queda na conversão pelo possível aumento da viscosidade da mistura reacional, que ocorre quando se aumenta a quantidade em massa do material catalítico. Ensaio de reutilização com o catalisador PCC_Na_1_2 demonstraram a eficiência catalítica após três ciclos de reutilização, mantendo uma conversão de 80 % após o 3º ciclo sem quaisquer tratamentos no catalisador, o que foi atribuído à presença da fase de Na_2CO_3 na PCC, identificada por medidas de DRX e RMN de ^{23}Na no estado sólido. Medidas de teores de cinzas e de Na_2CO_3 indicaram baixa lixiviação da fase ativa, o que praticamente não influenciou no desempenho reacional. Para o catalisador PCC_Li_1_1, a variação da concentração do catalisador no meio reacional não influenciou na eficiência catalítica (89 % de conversão), de modo que esta se manteve constante desde a concentração mais baixa de 1 % em massa. Os ensaios de reúso mostraram redução drástica da eficiência catalítica, associada à lixiviação de Li_2CO_3 , identificada por medidas dos teores de cinzas e de Li_2CO_3 por TG e análise de DRX. A redução da eficiência catalítica também pode ser atribuída ao bloqueio dos sítios ativos de Li_2CO_3 remanescentes por moléculas de triacilglicerol e glicerol, dentre outras, oriundas do meio reacional. Para o catalisador PCC_K_1_1, a variação da concentração do catalisador no meio também não influenciou nos elevados valores de conversão de biodiesel, sendo possível obter o valor de 92 %, para a concentração de 1 % em massa no meio reacional. A elevada queda na conversão foi relacionada à quase completa lixiviação do carbonato hidratado de K no metanol e no glicerol formado durante a reação, fazendo com que a catálise ocorresse pela via homogênea.

Em linhas gerais, os melhores resultados em percentual de conversão de biodiesel foram adquiridos para os catalisadores contendo Na_2CO_3 na PCC, os quais apresentaram elevadas conversões após 3 ciclos de reúso, com a permanência da fase Na_2CO_3 na estrutura carbonácea do carvão vegetal. Os resultados apresentados neste trabalho mostram que as rotas utilizadas são promissoras para a produção de catalisadores contendo compostos de Na e/ou Ca dispersos ou misturados em materiais carbonosos, com elevada eficiência catalítica na síntese de biodiesel,

podendo ser facilmente reaproveitados por vários ciclos de reuso.

Como perspectiva futura de pesquisas associadas a este trabalho é válido destacar vários pontos importantes, como: a necessidade de se encontrar maneiras de evitar a lixiviação de CaO do suporte carbonoso por meio da incorporação de novos compostos metálicos que promovam eficiência catalítica, como o lítio; investigação aprofundada a respeito da reciclagem dos catalisadores com maiores quantidades de ciclos reacionais; a compreensão da permanência e influência dos íons Na^+ na estrutura carbonosa do suporte com elevadas concentrações e baixas concentrações após a lavagem do Na_2CO_3 com água; estudo da conversão do catalisador PCC_Li_1_1 preparado, levando em consideração o tratamento com solventes orgânicos após cada ciclo reacional; a incorporação do estudo cinético com os catalisadores deste trabalho; estudo da variação entre a proporção molar ou em massa do óleo de soja e metanol utilizados; associação das fases ativas deste trabalho com outras matrizes carbonosas, como o óxido de grafeno reduzido e biocarvões ativados preparados por ativação física; dentre outras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Soares, A.B.; Da Silva, P.R.N.; Stumbo, A.M.; Freitas, J.C.C., Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO₂ suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel, *Quim. Nova*. 35 (2012) 268–273.
2. Su, F.; Guo, Y., Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production, *Green Chem.* 16 (2014) 2934–2957.
3. Ramos, L.P.; Kothe, V.; César-Oliveira, M.A.F.; Muniz-Wypych, A.S.; Nakagaki, S.; Krieger, N.; Wypych, F.; Cordeiro, C.S., Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis, *Rev. Virtual Química*. 9 (2017) 317–369.
4. Konwar, L.J.; Boro, J.; Deka, D., Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 546–564.
5. Konwar, L.J.; Boro, J.; Deka, D., Activated Carbon Supported CaO from Waste Shells as a Catalyst for Biodiesel Production, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 40 (2018) 601–607.
6. Matéria-prima para Biodiesel. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index>. Acessado em 28 de setembro de 2020.
7. Demirbas, A., Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Convers. Manag.* 50 (2009) 14–34.
8. Agarwal, A.K.; Das, L.M., Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines, *J. Eng. Gas Turbines Power.* 123 (2001) 440–447.
9. Statistical Review of World Energy, 2020 | 69th Edition. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf>. Acessado em 30 de setembro de 2020.
10. ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS 2019. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>. Acessado em 30 de setembro de 2020.

11. Karmakar, A.; Karmakar, S.; Mukherjee, S., Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 7201–7210.
12. Carey, F. A. **Química orgânica**. 7^a Ed. Vol. 2. Porto Alegre: AMGH Editora, 2011. 592 p.
13. C. E. Goering; A. W. Schwab; M. J. Daugherty; E. H. Pryde; A. J. Heakin, Fuel Properties of Eleven Vegetable Oils, *Trans. ASAE*. 25 (1982) 1472–1483.
14. Fonseca, H.; Gutierrez, L.E., Composição em ácidos graxos de óleos vegetais e gorduras animais, *An. Da Esc. Super. Agric. Luiz Queiroz*. 31 (1974) 485–490.
15. DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A realistic fuel alternative for diesel engines**. 1^a Ed. London: Springer, 2008. 208 p.
16. AVAGYAN, A. B.; SINGH, B. **Biodiesel: feedstocks, technologies, economics and barriers (Assessment of environmental impact in producing and using chains)**. 1^a Ed. Singapore: Springer Nature, 2019. 128 p.
17. Acre: unit of measurement. Disponível em: <https://www.britannica.com/science/acre-unit-of-measurement>. Acessado em 28 de setembro de 2020.
18. Sugumar, S.; Rajesh, R.; Kannan, P.; Venkatesan, P., Biodiesel production from the biomass of *Dunaliella salina* green microalgae using organic solvent, *Mater. Today Proc.* (2020). In press.
19. Reza Talaghat, M.; Mokhtari, S.; Saadat, M., Modeling and optimization of biodiesel production from microalgae in a batch reactor, *Fuel*. 280 (2020) 118578.
20. CAETANO, N. S.; RIBEIRO, V.; RIBEIRO, L.; BAPTISTA, A.; MONTEIRO, J. Biodiesel production systems: operation, process control and troubleshooting. In: TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M. (Eds.). **Biodiesel: from production to combustion (Biofuel and biorefinery technologies)**. 1^a Ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2019. cap. 3, p. 27–56.
21. Ramos, L.P.; Da Silva, F.R.; Mangrich, A.S.; Cordeiro, C.S., Tecnologias de produção de biodiesel, *Rev. Virtual Quim.* 3 (2011) 385–405.
22. Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F., A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining, *Appl. Energy*. 92 (2012) 109–132.
23. AHMAD, M.; TEONG, L. K.; ZAFAR, M.; SULTANA, S.; SADIA, H.; KHAN, M. A.

- Prospects and Potential of Green Fuel from some Non Traditional Seed Oils Used as Biodiesel, In: FANG, Z. (Ed.). **Biodiesel: feedstocks, production and applications**. 2^a Ed. InTech, 2016. cap. 5, p. 103–126.
24. Biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>. Acessado em 28 de setembro de 2020.
 25. Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin, J.G., Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353–5363.
 26. Luque, R.; Lovett, J.C.; Datta, B.; Clancy, J.; Campelo, J.M.; Romero, A.A., Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: A multidisciplinary overview, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 1706–1721.
 27. Di Serio, M.; Tesser, R.; Pengmei, L.; Santacesaria, E., Heterogeneous catalysts for biodiesel production *Energy and Fuels*. 22 (2008) 207–217.
 28. Geris, R.; Santos, N.A.C. dos; Amaral, B.A.; Maia, I. de S.; Castro, V.D.; Carvalho, J.R.M., Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica, *Quim. Nova*. 30 (2007) 1369–1373.
 29. Al-Saadi, A.; Mathan, B.; He, Y., Esterification and transesterification over SrO–ZnO/Al₂O₃ as a novel bifunctional catalyst for biodiesel production, *Renew. Energy*. 158 (2020) 388–399.
 30. Jeon, Y.; Chi, W.S.; Hwang, J.; Kim, D.H.; Kim, J.H.; Shul, Y.G., Core-shell nanostructured heteropoly acid-functionalized metal-organic frameworks: Bifunctional heterogeneous catalyst for efficient biodiesel production, *Appl. Catal. B Environ.* 242 (2019) 51–59.
 31. Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y.; Yamanaka, S.; Hidaka, J., Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*. 87 (2008) 2798–2806.
 32. Du, L.; Ding, S.; Li, Z.; Lv, E.; Lu, J.; Ding, J., Transesterification of castor oil to biodiesel using NaY zeolite-supported La₂O₃ catalysts, *Energy Convers. Manag.* 173 (2018) 728–734.
 33. Karmee, S.K.; Chadha, A., Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1425–1429.
 34. Macedo, C.C.S.; Abreu, F.R.; Tavares, A.P.; Alves, M.B.; Zara, L.F.; Rubim, J.C.; Suarez, P.A.Z., New heterogeneous metal-oxides based catalyst for vegetable oil

- trans-esterification, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 (2006) 1291–1296.
35. Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K., Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 3439–3443.
 36. Xie, W.; Huang, X.; Li, H., Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 936–939.
 37. Singh, A.K.; Fernando, S.D., Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts, *Energy and Fuels*. 22 (2008) 2067–2069.
 38. Brito, A.; Borges, M.E.; Otero, N., Zeolite Y as a heterogeneous catalyst in biodiesel fuel production from used vegetable oil, *Energy and Fuels*. 21 (2007) 3280–3283.
 39. Earle, M.J.; Plechkova, N. V.; Seddon, K.R., Green synthesis of biodiesel using ionic liquids, *Pure Appl. Chem.* 81 (2009) 2045–2057.
 40. Manocha, S.M., Porous carbons, *Sadhana*. 28(1–2) (2003) 335–348.
 41. SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação de mestrado. Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008. 93 p.
 42. Gürses, A.; Doğar, Ç.; Karaca, S.; Açıkyıldız, M.; Bayrak, R., Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye, *J. Hazard. Mater.* 131 (2006) 254–259.
 43. Schettino Junior, M.Â. **Ativação química do carvão de casca de arroz utilizando NaOH**. Dissertação de mestrado. Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004. 79 p.
 44. Rodríguez-Reinoso, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon N. Y.* 36 (1998) 159–175.
 45. Gonçalves, G. R. **Síntese de óxidos de ferro nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos e porosos, estudo do seu comportamento térmico e aplicações em processos de adsorção**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015. 110 p.
 46. MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A.; MARTÍN-GULLÓN, I. Types of carbon adsorbents and their production. In: BANDOSZ, T. J. (Ed.). **Interface Sci. Technol.** Elsevier,

2006. cap. 1, p. 1–47.
47. Wigmans, T., Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon N. Y.* 27 (1989) 13–22.
 48. Honorato, H. A. **Estudo por RMN no estado sólido sobre a ocorrência de fósforo em materiais carbonosos obtidos por tratamentos térmicos na presença de ácido fosfórico.** Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012. 115 p.
 49. MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon.** 1^a Ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2006. 566 p.
 50. Jagtoyen, M.; Derbyshire, F., Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation, *Carbon N. Y.* 36 (1998) 1085–1097.
 51. Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S., Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, *Quim. Nova.* 24 (2001) 808–818.
 52. Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.W.; Everett, D.H.; Haynes J.H.; Pernicone, N.; Ramsay, J.D.F.; Sing, K.S.W.; Unger, K.K., Recommendations for the porous solids, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1739–1758.
 53. PEGO, M. F. F. **Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona.** Dissertação de mestrado. Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016. 78 p.
 54. Porro, R., A economia invisível do babaçu e sua importância para meios de vida em comunidades agroextrativistas, *Bol. Do Mus. Para. Emílio Goeldi. Ciências Humanas.* 14 (2019) 169–188.
 55. Emmerich, F.G.; Luengo, C.A., Babassu charcoal: A sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking, *Biomass and Bioenergy.* 10 (1996) 41–44.
 56. Rousset, P.; Aguiar, C.; Volle, G.; Anacleto, J.; De Souza, M., Torrefaction of Babassu: A potential utilization pathway, *BioResources.* 8 (2013) 358–370.
 57. Da Rocha, W.D.; Da Luz, J.A.M.; De Lena, J.C.; Bruña-Romero, O., Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadâmia e de semente de goiaba, *Rev. Esc. Minas.* 59 (2006) 409–414.
 58. Ramos, P.H.; Guerreiro, M.C.; De Resende, E.C.; Gonçalves, M., Produção e caracterização de carvão ativado produzido a partir do defeito preto, verde, ardido (pva) do café, *Quim. Nova.* 32 (2009) 1139–1143.

59. O café brasileiro na atualidade. Disponível em: <https://www.abic.com.br/o-cafe/historia/o-cafe-brasileiro-na-atualidade-2/>. Acessado em 28 de setembro de 2020.
60. Pereira, E.; Oliveira, L.C.A.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M., Preparation of activated carbon at low carbonization temperatures: Utilization of FeCl₃ as an alternative activating agent, *Quim. Nova*. 31 (2008) 1296–1300.
61. Tran, T.T.V.; Kaiprommarat, S.; Kongparakul, S.; Reubroycharoen, P.; Guan, G.; Nguyen, M.H.; Samart, C., Green biodiesel production from waste cooking oil using an environmentally benign acid catalyst, *Waste Manag.* 52 (2016) 367–374.
62. Malins, K.; Brinks, J.; Kampars, V.; Malina, I., Esterification of rapeseed oil fatty acids using a carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from cellulose, *Appl. Catal. A Gen.* 519 (2016) 99–106.
63. Fadhil, A.B.; Aziz, A.M.; Altamer, M.H., Potassium acetate supported on activated carbon for transesterification of new non-edible oil, bitter almond oil, *Fuel*. 170 (2016) 130–140.
64. Narowska, B.; Kułczyński, M.; Łukaszewicz, M.; Burchacka, E., Use of activated carbons as catalyst supports for biodiesel production, *Renew. Energy*. 135 (2019) 176–185.
65. Li, X.F.; Zuo, Y.; Zhang, Y.; Fu, Y.; Guo, Q.X., In situ preparation of K₂CO₃ supported Kraft lignin activated carbon as solid base catalyst for biodiesel production, *Fuel*. 113 (2013) 435–442.
66. Kouzu, M.; Hidaka, J.S., Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, *Fuel*. 93 (2012) 1–12.
67. Kantam, M.L.; Pal, U.; Sreedhar, B.; Choudary, B.M., An efficient synthesis of organic carbonates using nanocrystalline magnesium oxide, *Adv. Synth. Catal.* 349 (2007) 1671–1675.
68. Aramendía, M.A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J.M.; Porras, A.; Urbano, F.J., Magnesium Oxides as Basic Catalysts for Organic Processes, *J. Catal.* 161 (1996) 829–838.
69. Hattori, H., Heterogeneous basic catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 537–558.
70. Wang, Y.; Zhu, J.H.; Cao, J.M.; Chun, Y.; Xu, Q.H., Basic catalytic behavior of MgO directly dispersed on zeolites by microwave irradiation, *Microporous Mesoporous Mater.* 26 (1998) 175–184.

71. Díez, V.K.; Apesteguía, C.R.; Di Cosimo, J.I., Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts, *J. Catal.* 240 (2006) 235–244.
72. Zhang, G.; Hattori, H.; Tanabe, K., Aldol Addition of Acetone, Catalyzed by Solid Base Catalysts: Magnesium Oxide, Calcium Oxide, Strontium Oxide, Barium Oxide, Lanthanum (III) Oxide and Zirconium Oxide, *Appl. Catal.* 36 (1988) 189–197.
73. Di Cosimo, J.I.; Díez, V.K.; Apesteguía, C.R., Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone, *Appl. Catal. A Gen.* 137 (1996) 149–166.
74. Di Cosimo, J.I.; Apesteguía, C.R., Study of the catalyst deactivation in the base-catalyzed oligomerization of acetone, *J. Mol. Catal. A Chem.* 130 (1998) 177–185.
75. Tu, M.; Davis, R.J., Cycloaddition of CO₂ to epoxides over solid base catalysts, *J. Catal.* 199 (2001) 85–91.
76. Zhao, G.; Shi, J.; Liu, G.; Liu, Y.; Wang, Z.; Zhang, W.; Jia, M., Efficient porous carbon-supported MgO catalysts for the transesterification of dimethyl carbonate with diethyl carbonate, *J. Mol. Catal. A Chem.* 327 (2010) 32–37.
77. Zu, Y.; Liu, G.; Wang, Z.; Shi, J.; Zhang, M.; Zhang, W.; Jia, M., CaO supported on porous carbon as highly efficient heterogeneous catalysts for transesterification of triacetin with methanol, *Energy and Fuels*. 24 (2010) 3810–3816.
78. Lawan, I.; Garba, Z.N.; Zhou, W.; Zhang, M.; Yuan, Z., Synergies between the microwave reactor and CaO/zeolite catalyst in waste lard biodiesel production, *Renew. Energy*. 145 (2020) 2550–2560.
79. Hadiyanto, H.; Afianti, A.H.; Navi'A, U.I.; Adetya, N.P.; Widayat, W.; Sutanto, H., The development of heterogeneous catalyst C/CaO/NaOH from waste of green mussel shell (*Perna varidis*) for biodiesel synthesis, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 4559–4563.
80. Lani, N.S.; Ngadi, N.; Inuwa, I.M., New route for the synthesis of silica-supported calcium oxide catalyst in biodiesel production, *Renew. Energy*. 156 (2020) 1266–1277.
81. Harsha Hebbar, H.R.; Math, M.C.; Yatish, K. V., Optimization and kinetic study of CaO nano-particles catalyzed biodiesel production from Bombax ceiba oil,

- Energy*. 143 (2018) 25–34.
82. Kaur, M.; Ali, A., Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils, *Renew. Energy*. 36 (2011) 2866–2871.
 83. Pavlovic, S.M.; Marinkovic, D.M.; Kostic, M.D.; Jankovic-Castvan, I.M.; Mojovic, L.V.; Stankovic, M.V.; Veljkovic, V.B., A CaO/zeolite-based catalyst obtained from waste chicken eggshell and coal fly ash for biodiesel production, *Fuel*. 267 (2020) 117171.
 84. Kesserwan, F.; Ahmad, M.N.; Khalil, M.; El-Rassy, H., Hybrid CaO/Al₂O₃ aerogel as heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Chem. Eng. J.* 385 (2020) 123834.
 85. Calero, J.; Luna, D.; Luna, C.; Bautista, F.M.; Romero, A.A.; Posadillo, A.; Estevez, R., Optimization by response surface methodology of the reaction conditions in 1,3-selective transesterification of sunflower oil, by using CaO as heterogeneous catalyst, *Mol. Catal.* 484 (2020) 110804.
 86. Marinković, D.M.; Avramović, J.M.; Stanković, M. V.; Stamenković, O.S.; Jovanović, D.M.; Veljković, V.B., Synthesis and characterization of spherically-shaped CaO/ γ -Al₂O₃ catalyst and its application in biodiesel production, *Energy Convers. Manag.* 144 (2017) 399–413.
 87. Sharma, A.; Kodgire, P.; Kachhwaha, S.S., Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation, *J. Clean. Prod.* 259 (2020) 120982.
 88. Abukhadra, M.R.; Mohamed, A.S.; El-Sherbeeney, A.M.; Soliman, A.T.A.; Abd Elgawad, A.E.E., Sonication induced transesterification of castor oil into biodiesel in the presence of MgO/CaO nanorods as a novel basic catalyst: Characterization and optimization, *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 154 (2020) 108024.
 89. Maneerung, T.; Kawi, S.; Dai, Y.; Wang, C.H., Sustainable biodiesel production via transesterification of waste cooking oil by using CaO catalysts prepared from chicken manure, *Energy Convers. Manag.* 123 (2016) 487–497.
 90. Syazwani, O.N.; Teo, S.H.; Islam, A.; Taufiq-Yap, Y.H., Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (*Tapes belcheri* S.) material for enhancement of biodiesel production, *Process Saf.*

- Environ. Prot.* 105 (2017) 303–315.
91. Rabie, A.M.; Shaban, M.; Abukhadra, M.R.; Hosny, R.; Ahmed, S.A.; Negm, N.A., Diatomite supported by CaO/MgO nanocomposite as heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste cooking oil, *J. Mol. Liq.* 279 (2019) 224–231.
 92. Kouzu, M.; Fujimori, A.; Fukakusa, R. ta; Satomi, N.; Yahagi, S., Continuous production of biodiesel by the CaO-catalyzed transesterification operated with continuously stirred tank reactor, *Fuel Process. Technol.* 181 (2018) 311–317.
 93. Wan, Z.; Hameed, B.H., Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide catalyst, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 2659–2664.
 94. HARRIS, D. C. **Explorando a química analítica.** 4^a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 568 p.
 95. Ramachandran, M.; Subadevi, R.; Sivakumar, M., Role of pH on synthesis and characterization of cerium oxide (CeO₂) nano particles by modified co-precipitation method, *Vacuum.* 161 (2019) 220–224.
 96. Gomes, L.C.; Di Lello, B.C.; Campos, J.B.; Sampaio, M., Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha, *Cerâmica.* 58 (2012) 448–452.
 97. Rahmani Vahid, B.; Haghighi, M.; Toghiani, J.; Alaei, S., Hybrid-coprecipitation vs. combustion synthesis of Mg-Al spinel based nanocatalyst for efficient biodiesel production, *Energy Convers. Manag.* 160 (2018) 220–229.
 98. Li, Q.; Bo, C.; Wang, W., Preparation and magnetic properties of ZnFe₂O₄ nanofibers by coprecipitation-air oxidation method, *Mater. Chem. Phys.* 124 (2010) 891–893.
 99. Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
 100. ACD/NMR Processor Academic Edition. Disponível em: <https://www.acdlabs.com/>. Acessado em 28 de setembro de 2020.
 101. MACKENZIE, K. J. D.; SMITH, M. E. **Multinuclear solid-state NMR of inorganic materials.** 1^a Ed. Oxford: Pergamon, 2002. 748 p.
 102. Harris, R.K.; Becker, E.D.; De Menezes, S.M.C.; Goodfellow, R.; Granger, P., NMR nomenclature: Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts - IUPAC recommendations 2001, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 22 (2002) 458–

483.

103. MestReNova. Disponível em: <https://mestrelab.com/>. Acessado em 28 de setembro de 2020.
104. Gelbard, G.; Brès, O.; Vargas, R.M.; Vielfaure, F.; Schuchardt, U.F., ^1H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 72 (1995) 1239–1241.
105. Borah, M.J.; Devi, A.; Borah, R.; Deka, D., Synthesis and application of Co doped ZnO as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production from non-edible oil, *Renew. Energy*. 133 (2019) 512–519.
106. Tariq, M.; Ali, S.; Ahmad, F.; Ahmad, M.; Zafar, M.; Khalid, N.; Khan, M.A., Identification, FT-IR, NMR (^1H and ^{13}C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 336–341.
107. Lyra, F.H.; Carneiro, M.T.W.D.; Brandão, G.P.; Pessoa, H.M.; de Castro, E.V., Determination of Na, K, Ca and Mg in biodiesel samples by flame atomic absorption spectrometry (F AAS) using microemulsion as sample preparation, *Microchem. J.* 96 (2010) 180–185.
108. Li, Z.Q.; Lu, C.J.; Xia, Z.P.; Zhou, Y.; Luo, Z., X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1686–1695.
109. ICDD, PDF-4/Minerals 2020, in: S.N. Kabekkodu (Ed.), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA, 2020.
110. Freitas, J.C.C.; Schettino, M.A.; Cunha, A.G.; Emmerich, F.G.; Bloise, A.C.; Azevedo, E.R.; Bonagamba, T.J., NMR investigation on the occurrence of Na species in porous carbons prepared by NaOH activation, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1097–1104.
111. Li-, J.; Zhang, Y.; Zhou-, W.; Nie-, H.; Wu, B.; Zhang, H., Hierarchical graphene-rich carbon materials with trace nonprecious metals for high-performance Li-O₂ batteries, *Chempluschem*. 80 (2015) 390–395.
112. Khachani, M.; El Hamidi, A.; Halim, M.; Arsalane, S., Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide Ca(OH)₂, *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 615–624.
113. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 8^a Ed. norte americana. São Paulo: Thomson

Learning, 2006. 1124 p.

114. Smith, J.W.; Johnson, D.R.; Robb, W.A., Thermal synthesis of sodium calcium carbonate-A potential thermal analysis standard, *Thermochim. Acta.* 2 (1971) 305–312.
115. Gavryushkin, P.N.; Thomas, V.G.; Bolotina, N.B.; Bakakin, V.V.; Golovin, A.V.; Seryotkin, Y.V.; Fursenko, D.A.; Litasov, K.D., Hydrothermal Synthesis and Structure Solution of $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$: “synthetic Analogue” of Mineral Nyerereite, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 1893–1902.
116. Song, Y.; Luo, M.; Zhao, D.; Peng, G.; Lin, C.; Ye, N., Explorations of new UV nonlinear optical materials in the Na_2CO_3 - CaCO_3 system, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 8758–8764.
117. Galván-Ruiz, M.; Hernández, J.; Baños, L.; Noriega-Montes, J.; Rodríguez-García, M.E., Characterization of Calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction, *J. Mater. Civ. Eng.* 21 (2009) 694–698.
118. Linggawati, A., Preparation and Characterization of Calcium Oxide Heterogeneous Catalyst Derived from Anadara Granosa Shell for Biodiesel Synthesis, *KnE Eng.* 1 (2016) 1–8.
119. Raizada, P.; Shandilya, P.; Singh, P.; Thakur, P., Solar light-facilitated oxytetracycline removal from the aqueous phase utilizing a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{ZnWO}_4/\text{CaO}$ catalytic system, *J. Taibah Univ. Sci.* 11 (2017) 689–699.
120. Li, Z.S.; Fang, F.; Tang, X.Y.; Cai, N.S., Effect of temperature on the carbonation reaction of CaO with CO_2 , *Energy and Fuels.* (2012).
121. Morales-Flórez, V.; Santos, A.; Romero-Hermida, I.; Esquivias, L., Hydration and carbonation reactions of calcium oxide by weathering: Kinetics and changes in the nanostructure, *Chem. Eng. J.* 265 (2015) 194–200.
122. Mohd Daud, F.D.; Vignesh, K.; Sreekantan, S.; Mohamed, A.R.; Kang, M.; Kwak, B.S., $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nano-pods: Investigation on the effect of solvent ratio on morphology and CO_2 adsorption capacity, *RSC Adv.* 6 (2016) 36031–36038.
123. Montes-Hernandez, G.; Renard, F.; Geoffroy, N.; Charlet, L.; Pironon, J., Calcite precipitation from CO_2 - H_2O - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ slurry under high pressure of CO_2 , *J. Cryst. Growth.* 308 (2007) 228–236.
124. Yamaguchi, N.; Masuda, Y.; Yamada, Y.; Narusawa, H.; Han-Cheol, C.; Tamaki,

- Y.; Miyazaki, T., Synthesis of CaO-SiO₂ compounds using materials extracted from Industrial Wastes, *Open J. Inorg. Non-Metallic Mater.* 5 (2015) 1–10.
125. Kim, J.W.; Lee, H.G., Thermal and carbothermic decomposition of Na₂CO₃ and Li₂CO₃, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 32 (2001) 17–24.
 126. Lee, C.H.; Choi, S.W.; Hyung, J.Y.; Kwon, H.J.; Lee, H.C.; Jeon, S.G.; Lee, K.B., Na₂CO₃-doped CaO-based high-temperature CO₂ sorbent and its sorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 352 (2018) 103–109.
 127. Scaccia, S.; Vanga, G.; Gattia, D.M.; Stendardo, S., Preparation of CaO-based sorbent from coal fly ash cenospheres for calcium looping process, *J. Alloys Compd.* 801 (2019) 123–129.
 128. Mirghiasi, Z.; Bakhtiari, F.; Darezereshki, E.; Esmaeilzadeh, E., Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)₂ by direct thermal decomposition method, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 113–117.
 129. Li, Z.; Wang, Y.; Yao, H.; Lin, S., Novel CO₂ sorbent: Ca(OH)₂ with high strength, *Fuel Process. Technol.* 131 (2015) 437–442.
 130. Illán-Gómez, M.J.; García-García, A.; Salinas-Martínez De Lecea, C.; Linares-Solano, A., Activated carbons from Spanish coals. 2. Chemical activation, *Energy and Fuels.* 10 (1996) 1108–1114.
 131. Rowles, M.R.; Hanna, J. V.; Pike, K.J.; Smith, M.E.; O'Connor, B.H., ²⁹Si, ²⁷Al, ¹H and ²³Na MAS NMR study of the bonding character in aluminosilicate inorganic polymers, *Appl. Magn. Reson.* 32 (2007) 663–689.
 132. Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G., Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76.
 133. Jones, A.R.; Winter, R.; Neville Greaves, G.; Smith, I.H., ²³Na, ²⁹Si, and ¹³C MAS NMR investigation of glass-forming reactions between Na₂CO₃ and SiO₂, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 23154–23161.
 134. van Aalst, W.; den Holander, J.; Peterse, W.J.A.M.; de Wolff, P.M., The modulated structure of γ-Na₂CO₃ in a harmonic approximation, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 32 (1976) 47–58.
 135. Jäger, C.; Heide, K., Temperature dependence of the ²³Na-central lineshape in Na₂CO₃ studied by nuclear magnetic resonance, *J. Phys. C Solid State Phys.* 16

- (1983) L159–L163.
136. Reeve, Z.E.M.; Franko, C.J.; Harris, K.J.; Yadegari, H.; Sun, X.; Goward, G.R., Detection of electrochemical reaction products from the sodium-oxygen cell with solid-state ^{23}Na NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 595–598.
 137. Dubbledam, G.C.; de Wolff, P.M., The average crystal structure of $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 25 (1969) 2665–2667.
 138. Dusek, M.; Chapuis, G.; Meyer, M.; Petricek, V., Sodium carbonate revisited, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 59 (2003) 337–352.
 139. Freitas, J.C.C.; Schettino, M.A.; Emmerich, F.G.; Wong, A.; Smith, M.E., A multiple-field ^{23}Na NMR study of sodium species in porous carbons, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 32 (2007) 109–117.
 140. Ohashi, R.; Michal, C.A.; Hamad, W.Y.; Nguyen, T.D.; Mizuno, M.; MacLachlan, M.J., Solid-state ^{23}Na NMR spectroscopy studies of ordered and disordered cellulose nanocrystal films, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 97 (2019) 31–39.
 141. Barrow, N.; Packard, M.; Vaishnav, S.; Wilding, M.C.; Bingham, P.A.; Hannon, A.C.; Appler, M.; Feller, S., MAS-NMR studies of carbonate retention in a very wide range of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 534 (2020) 119958.
 142. Jäer, C.; Heide, K., Temperature Dependence of the ^{23}Na NMR Central Lineshape in $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, *Phys. Status Solidi.* 81 (1984) K7–K10.
 143. Charpentier, T., The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: A new dimension added to NMR study of solids, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 40 (2011) 1–20.
 144. Neto, Á.C.; Oliveira, E.C.S.; Lacerda Jr, V.; Castro, E.V.R.; Romão, W.; Silva, R.C.; Pereira, R.G.; Sten, T.; Filgueiras, P.R.; Poppi, R.J., Quality control of ethanol fuel: Assessment of adulteration with methanol using ^1H NMR, *Fuel.* 135 (2014) 387–392.
 145. CEN (European Committee for Standardization). EN 14214. Automotive Fuels – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines – Requirements and Test Methods, CEN, Brussels, Belgium, 2010.
 146. Sádaba, I.; López Granados, M.; Riisager, A.; Taarning, E., Deactivation of solid catalysts in liquid media: the case of leaching of active sites in biomass conversion reactions, *Green Chem.* 17 (2015) 4133–4145.
 147. Sharma, S.; Saxena, V.; Baranwal, A.; Chandra, P.; Pandey, L.M., Engineered

- nanoporous materials mediated heterogeneous catalysts and their implications in biodiesel production, *Mater. Sci. Energy Technol.* 1 (2018) 11–21.
148. Fadhil, A.B.; Al-Tikrity, E.T.B.; Khalaf, A.M., Transesterification of non-edible oils over potassium acetate impregnated CaO solid base catalyst, *Fuel*. 234 (2018) 81–93.
 149. Tabeta, R.; Saito, H., ^{23}Na chemical shifts of some inorganic and organic compounds in the solid state as determined by the magic angle spinning and high power NMR methods, *Chem. Lett.* 13 (1984) 293–296.
 150. Cai, T.; Chen, X.; Zhong, J.; Wu, Y.; Ma, J.; Liu, D.; Liang, C., Understanding the morphology of supported $\text{Na}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-AlOOH}$ solid sorbent and its CO_2 sorption performance, *Chem. Eng. J.* 395 (2020) 124139.
 151. Lillo-Ródenas, M.A.; Juan-Juan, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., About reactions occurring during chemical activation with hydroxides, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 1371–1375.
 152. Lillo-Ródenas, M.A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A., Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon N. Y.* 41 (2003) 267–275.
 153. Potassium carbonate Handbook. Disponível em: <https://www.armandproducts.com/content/pdfs/k2so3Complete.pdf>. Acessado em 28 de setembro de 2020.
 154. Zhao, C.; Guo, Y.; Li, C.; Lu, S., Carbonation behavior of $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{AC}$ in low reaction temperature and CO_2 concentration, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 524–530.
 155. Xu, Z.; Tian, D.; Sun, Z.; Zhang, D.; Zhou, Y.; Chen, W.; Deng, H., Highly porous activated carbon synthesized by pyrolysis of polyester fabric wastes with different iron salts: Pore development and adsorption behavior, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 565 (2019) 180–187.
 156. Brauckmann, J.O.; Verhoef, R.; Schotman, A.H.M.; Kentgens, A.P.M., Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Residual ^{23}Na in Aramid Fibers, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 14439–14448.
 157. BONAGAMBA, T. J. **Supressão de bandas laterais em experimentos de RMN com rotação da amostra em torno do ângulo mágico utilizando-se frequências baixas e variáveis.** Tese de livre docência. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997. 92 p.

158. Meyer, B.M.; Leifer, N.; Sakamoto, S.; Greenbaum, S.G.; Grey, C.P., High field multinuclear NMR investigation of the SEI layer in lithium rechargeable batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) 145–148.
159. GRZEBIELUCKA, E. C. **Efeito do $(\text{NaLi}_x)\text{CO}_3$, com $0 \leq x \leq 2$, na sinterização e condutividade elétrica do $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$.** Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, 2014. 243 p.
160. Guo, T.; You, S.; Yang, B.; Cao, S.; Zhang, Y., Crystallization kinetics of Na_2CO_3 in Bayer aluminate solutions during the evaporation process, *CrystEngComm.* 20 (2018) 3722–3727.
161. Bosshard-Stadlin, S.A.; Mattsson, H.B.; Stewart, C.; Reusser, E., Leaching of lava and tephra from the Oldoinyo Lengai volcano (Tanzania): Remobilization of fluorine and other potentially toxic elements into surface waters of the Gregory Rift, *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 332 (2017) 14–25.
162. Wang, T.; Zhang, T.; Xu, G.; Xu, C.; Liao, Z.; Ye, F., A new low-cost high-temperature shape-stable phase change material based on coal fly ash and K_2CO_3 , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 206 (2020) 110328.
163. Maghsoodloorad, H.; Allahverdi, A., Developing low-cost activators for alkali-activated phosphorus slag-based binders, *J. Mater. Civ. Eng.* 29 (2017) 1–10.
164. Zhu, J.; Li, Q.; Che, Y.; Liu, X.; Dong, C.; Chen, X.; Wang, C., Effect of Na_2CO_3 on the microstructure and macroscopic properties and mechanism analysis of PVA/CMC composite film, *Polymers (Basel).* 12 (2020) 1–13.
165. Li, X.; Zhang, Q.; Liu, X.; Zhou, X.; Saito, F., Mechanochemical processing $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -cellulose and kaolinite for the formation of water-insoluble Cs-compound, *Process Saf. Environ. Prot.* 107 (2017) 480–485.
166. Li, Z.; Ding, S.; Chen, C.; Qu, S.; Du, L.; Lu, J.; Ding, J., Recyclable Li/NaY zeolite as a heterogeneous alkaline catalyst for biodiesel production: Process optimization and kinetics study, *Energy Convers. Manag.* 192 (2019) 335–345.
167. ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente.** 5^a Ed. Porto Alegre: Bookman. 2012. 1048 p.
168. Witoon, T.; Bumrungsalee, S.; Vathavanichkul, P.; Palitsakun, S.; Saisriyoot, M.; Faungnawakij, K., Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst,

- Bioresour. Technol.* 156 (2014) 329–334.
169. Ayoob, A.K.; Fadhil, A.B., Biodiesel production through transesterification of a mixture of non-edible oils over lithium supported on activated carbon derived from scrap tires, *Energy Convers. Manag.* 201 (2019) 112149.
 170. Sodium carbonate. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-carbonate>. Acessado em 30 de setembro de 2020.
 171. Platonov, A.Y.; Evdokimov, A.N.; Kurzin, A. V.; Maiyoro, H.D., Solubility of potassium carbonate and potassium hydrocarbonate in methanol, *J. Chem. Eng. Data.* 47 (2002) 1175–1176.
 172. Malins, K., The potential of K_3PO_4 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 and Na_2CO_3 as reusable alkaline catalysts for practical application in biodiesel production, *Fuel Process. Technol.* 179 (2018) 302–312.
 173. López Granados, M.; Alba-Rubio, A.C.; Vila, F.; Martín Alonso, D.; Mariscal, R., Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol, *J. Catal.* 276 (2010) 229–236.
 174. Ellingboe, J.L.; Runnels, J.H., Solubilities of Sodium Carbonate and Sodium Bicarbonate in Acetone-Water and Methanol-Water Mixtures, *J. Chem. Eng. Data.* 11 (1966) 323–324.
 175. Baroutian, S.; Aroua, M.K.; Raman, A.A.A.; Sulaiman, N.M.N., Potassium hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 1378–1385.
 176. Zheng, Y.; Li, Q.; Yuan, C.; Tao, Q.; Zhao, Y.; Zhang, G.; Liu, J.; Qi, G., Thermodynamic analysis of high-pressure methane adsorption on coal-based activated carbon, *Fuel.* 230 (2018) 172–184.
 177. Dhawane, S.H.; Kumar, T.; Halder, G., Biodiesel synthesis from Hevea brasiliensis oil employing carbon supported heterogeneous catalyst: Optimization by Taguchi method, *Renew. Energy.* 89 (2016) 506–514.
 178. Wang, S.; Zhao, C.; Shan, R.; Wang, Y.; Yuan, H., A novel peat biochar supported catalyst for the transesterification reaction, *Energy Convers. Manag.* 139 (2017) 89–96.

ANEXOS

Anexo I

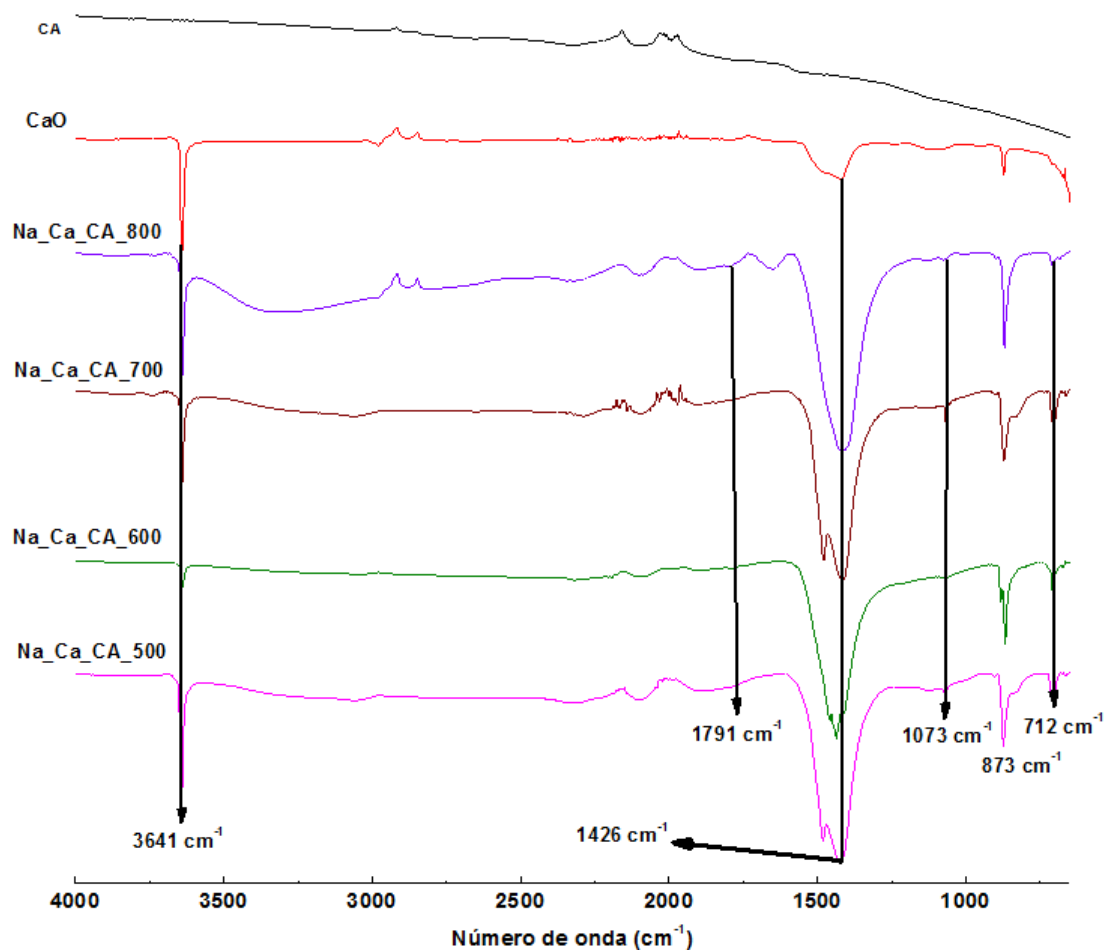


Figura I - Espectros de FT-IR obtidos para os catalisadores preparados seguindo a rota 3 com diferentes tratamentos térmicos em comparação com o CaO puro e o suporte CA.

Anexo II

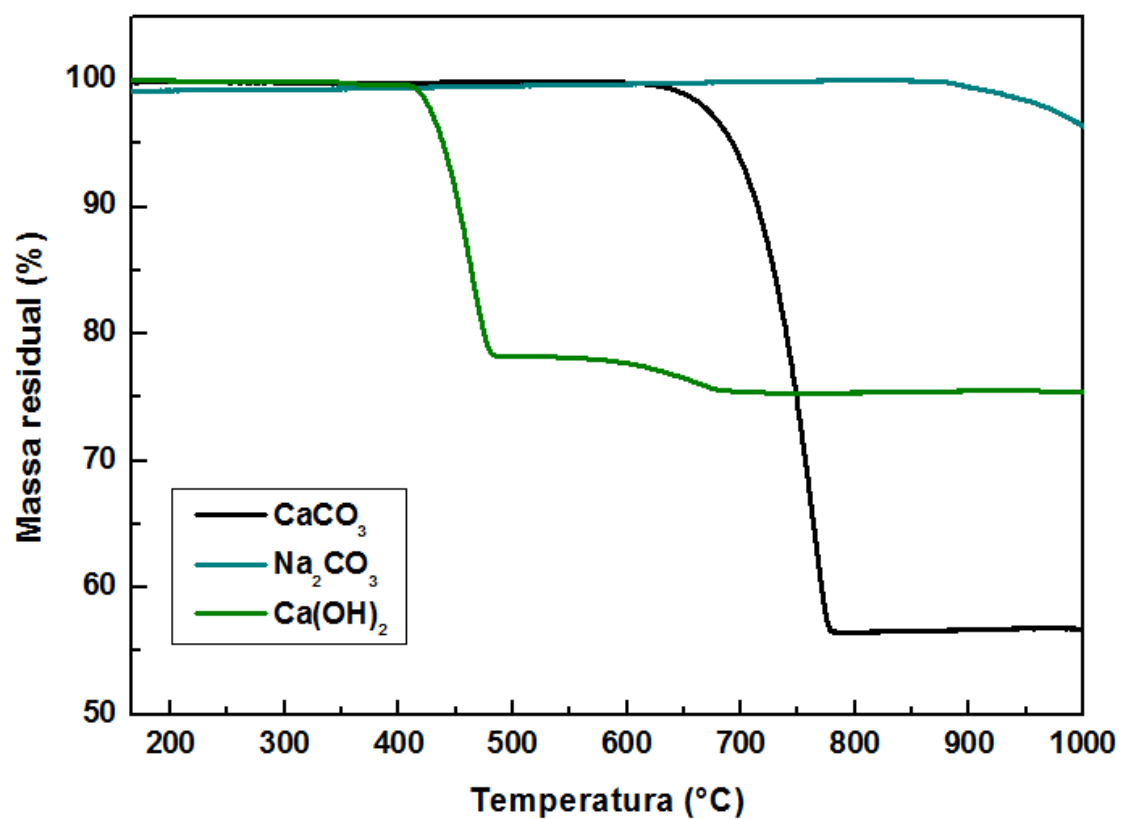


Figura II. Curvas de TG em atmosfera oxidante (O_2) registradas para os compostos puros identificados na estrutura dos catalisadores Ca_CA e Na_Ca_CA preparados.

Anexo III

As Figuras III-VI presentes nos anexos subsequentes mostram as simulações espectrais dos espectros de RMN de ^{23}Na obtidos para as amostras Na_2CO_3 puro, Na_Ca_CA, Na_Ca_CA_500 e Na_Ca_CA_600 descritas neste trabalho; os parâmetros espectrais correspondentes obtidos por essas simulações são dados nas Tabelas III-VI. As simulações espectrais dos espectros de RMN de ^{23}Na de pulso único foram realizadas usando o pacote DMFIT.¹³² No caso das distribuições quadrupolares, os parâmetros informados nas tabelas correspondem aos valores médios da constante de acoplamento de quadrupolo (assumindo arbitrariamente o parâmetro de assimetria zero) e do deslocamento químico isotrópico.

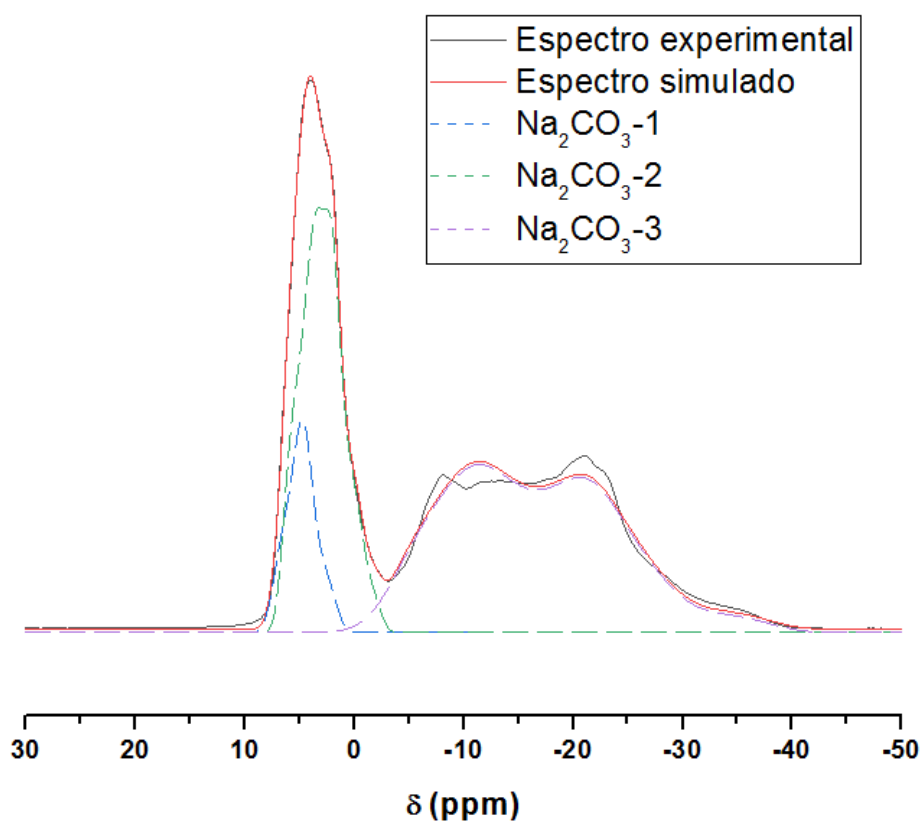


Figura III. Espectro de RMN ^{23}Na no estado sólido obtido para Na_2CO_3 puro, juntamente com as simulações espectrais obtidas usando os componentes indicados.

Tabela III. Parâmetros espectrais obtidos por simulação espectral do espectro de RMN de ^{23}Na de Na_2CO_3 puro.

Componente	δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-1}$	7,5	1,0	0,8
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-2}$	6,7	1,2	0,6
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-3}$	-1,6	2,6	0,4

Anexo IV

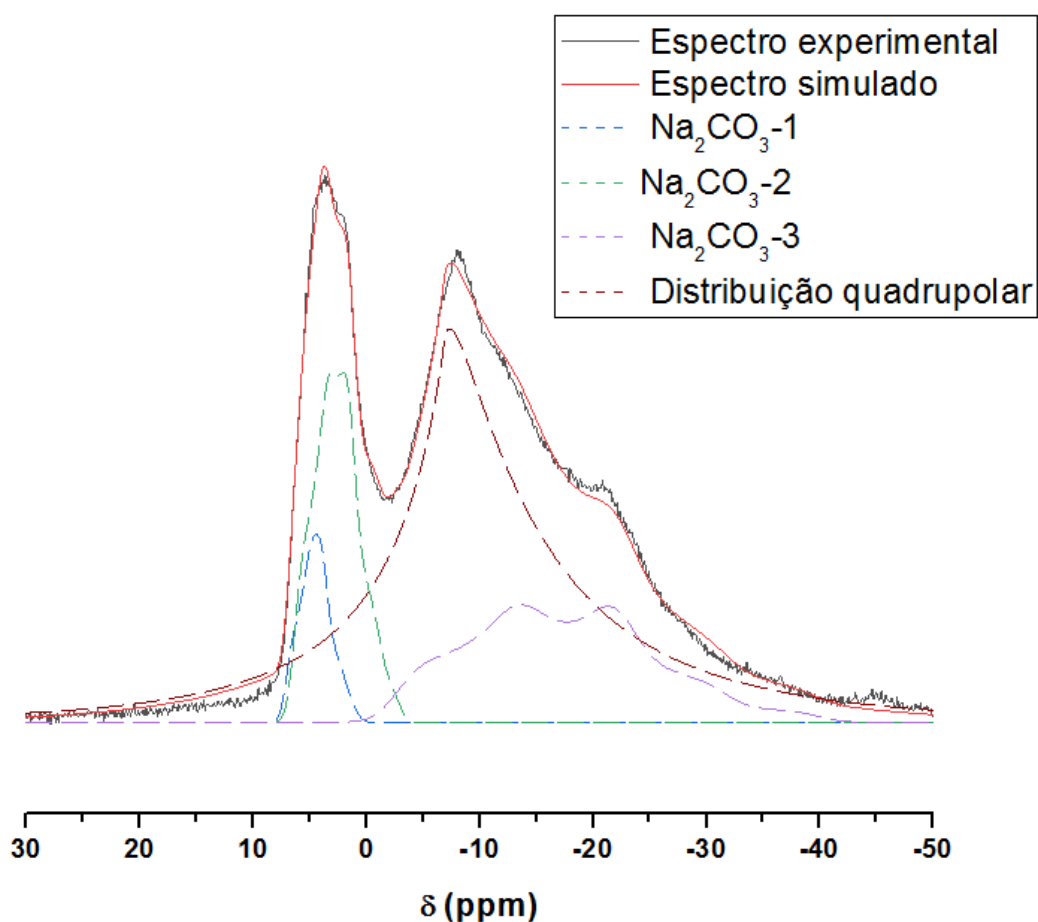


Figura IV. Espectro de RMN ^{23}Na no estado sólido obtido para Na_Ca_CA , juntamente com as simulações espectrais obtidas usando os componentes indicados.

Tabela IV. Parâmetros espectrais obtidos por simulação espectral do espectro de RMN de ^{23}Na da amostra Na_Ca_CA .

Componente	δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-1}$	7,2	1,0	0,6
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-2}$	6,6	1,3	0,6
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-3}$	-1,4	2,6	0,5
Distribuição quadrupolar	-6,9	1,2	-

Anexo V

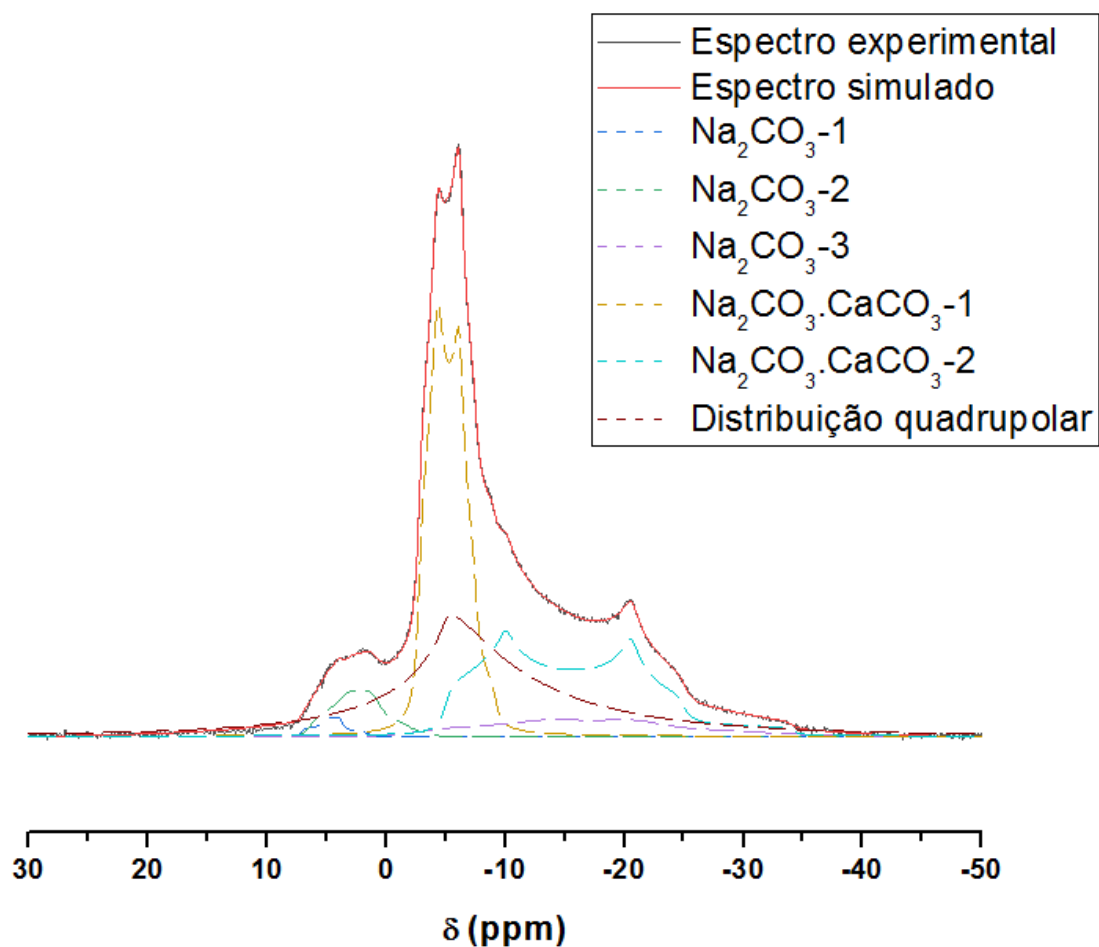


Figura V. Espectro de RMN ^{23}Na no estado sólido obtido para Na_Ca_CA_500, juntamente com as simulações espectrais obtidas usando os componentes indicados.

Tabela V. Parâmetros espectrais obtidos por simulação espectral do espectro de RMN de ^{23}Na da amostra Na_Ca_CA_500.

Componente	δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-1}$	7,2	1,0	0,7
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-2}$	6,5	1,3	0,6
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-3}$	-1,6	2,5	0,6
$\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{CaCO}_3\text{-1}$	-2,4	1,1	0,4
$\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{CaCO}_3\text{-2}$	-2,7	2,4	0,3
Distribuição quadrupolar	-5,0	1,1	-

Anexo VI

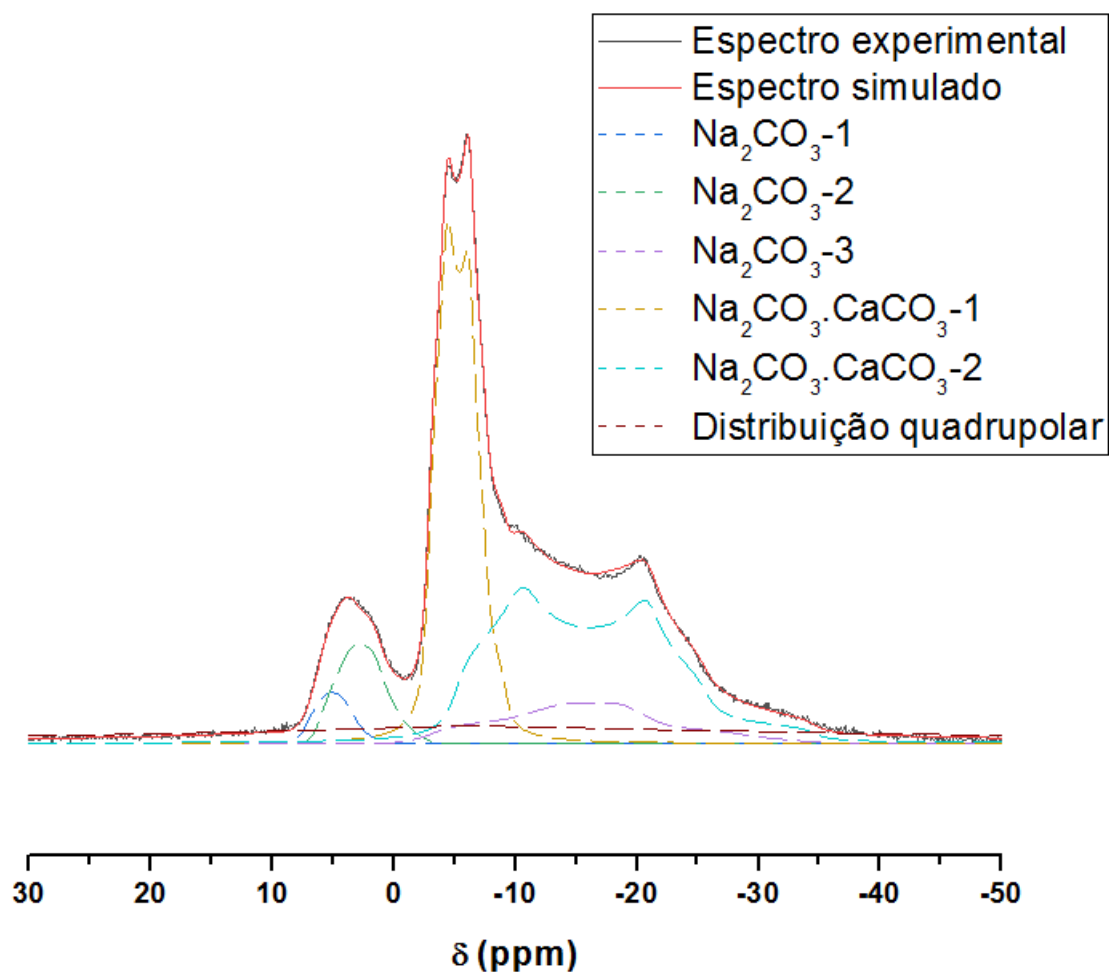


Figura VI. Espectro de RMN ^{23}Na no estado sólido obtido para Na_Ca_CA_600, juntamente com as simulações espectrais obtidas usando os componentes indicados.

Tabela VI. Parâmetros espectrais obtidos por simulação espectral do espectro de RMN de ^{23}Na da amostra Na_Ca_CA_600.

Componente	δ_{iso} (ppm)	C_q (MHz)	η
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-1}$	7,5	1,0	0,5
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-2}$	6,3	1,2	0,5
$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-3}$	-2,4	2,3	0,7
$\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{CaCO}_3\text{-1}$	-2,5	1,1	0,4
$\text{Na}_2\text{CO}_3.\text{CaCO}_3\text{-2}$	-3,0	2,4	0,3
Distribuição quadrupolar	-5,0	2,1	-

Anexo VII

A Figura VII mostra o espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado com o catalisador Na_Ca_CA_800 a 7,5 % em massa em relação ao óleo de soja, utilizado no processo de integração das áreas dos sinais singleto (próximo a 3,66 ppm) e tripleto (próximo a 2,30 ppm) para o cálculo da conversão, no programa *MestReNova*. Para outros catalisadores descritos neste trabalho, como exemplo, as figuras subsequentes trazem espectros similares.

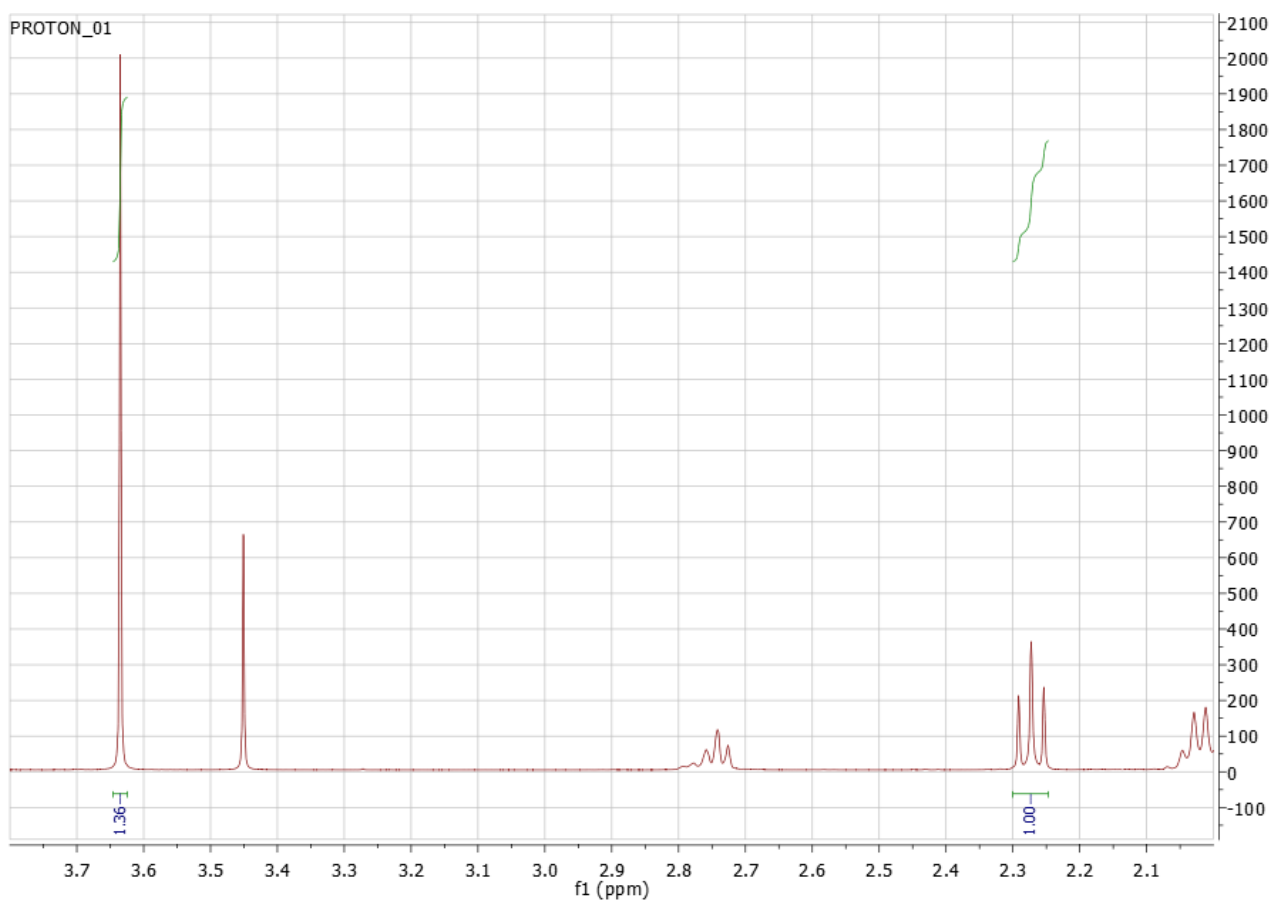


Figura VII. Espectro de RMN de ^1H para o biodiesel sintetizado com o uso do catalisador Na_Ca_CA_800 exibido no programa para o cálculo da conversão.

Anexo VIII

A Figura VIII mostra o espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado com o uso do catalisador Ca_CA_1_800 a 7,5 % em massa em relação ao óleo de soja.

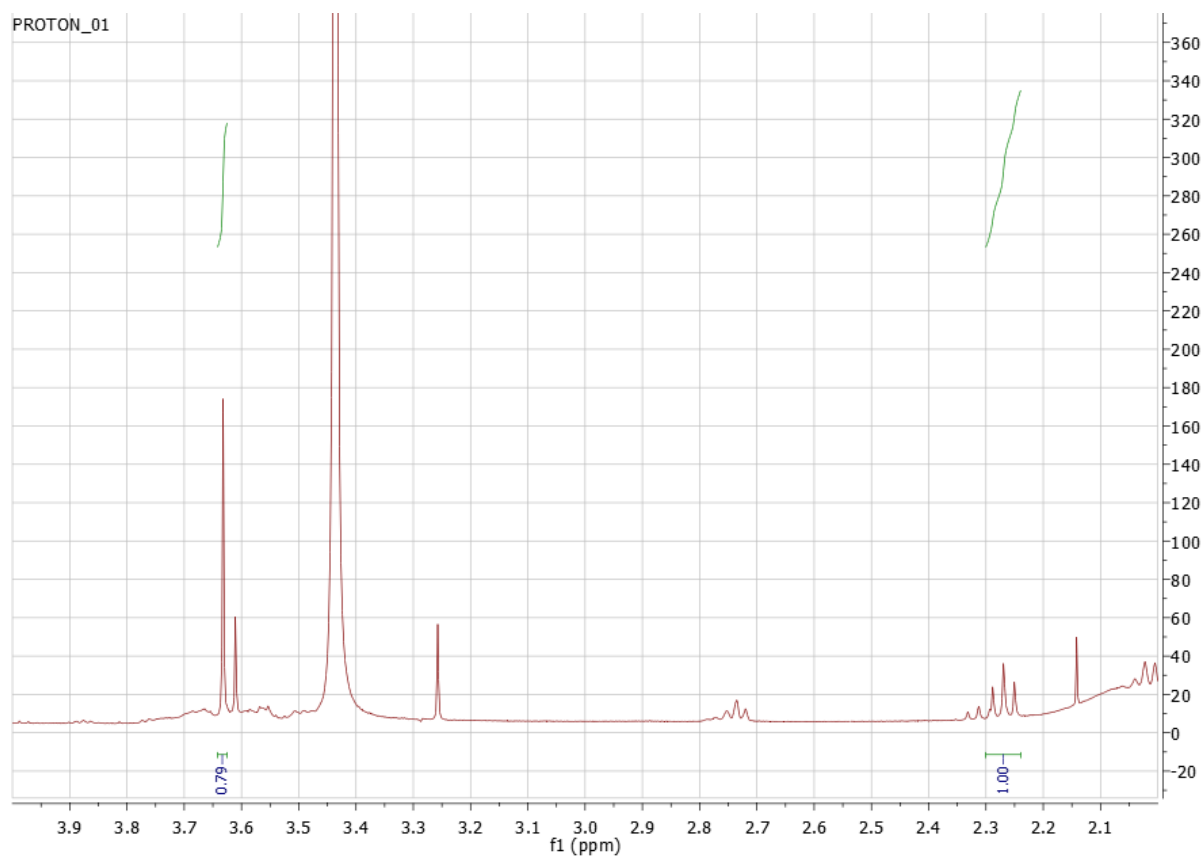


Figura VIII. Espectro de RMN de ^1H para o biodiesel sintetizado com o uso do catalisador Ca_CA_1_800 exibido no programa para o cálculo da conversão.

Anexo IX

A Figura IX mostra o espectro de RMN de ^1H do biodiesel sintetizado com o uso do catalisador PCC_Na_1_2 a 3 % em massa em relação ao óleo de soja (reação de 1º ciclo).

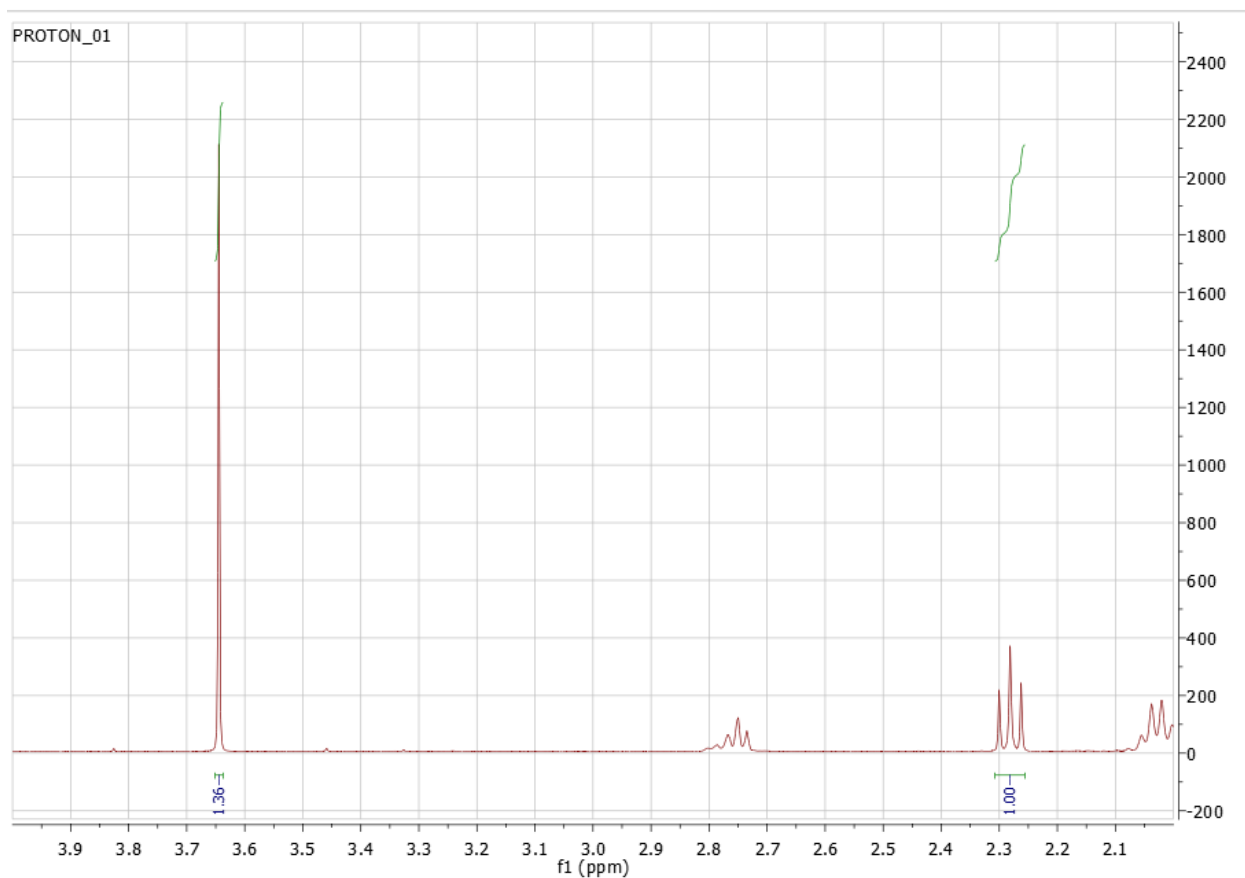


Figura IX. Espectro de RMN de ^1H para o biodiesel sintetizado com o uso do catalisador PCC_Na_1_2 exibido no programa para o cálculo da conversão.