

Universidade Federal de Minas Gerais
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Tese de Doutorado

**Nanopartículas de Hidróxido de Cálcio Suportadas em
Carvão Ativado do Endocarpo de Macaúba para
Desacidificação de Óleos Vegetais**

Marcos Roberto do Nascimento Pereira

Belo Horizonte - MG

Maio de 2018

Marcos Roberto do Nascimento Pereira

**Nanopartículas de Hidróxido de Cálcio Suportadas em Carvão
Ativado do Endocarpo de Macaúba para Desacidificação de Óleos
Vegetais**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora

Prof.^a Dr.^a Arilza de Oliveira Porto

Coorientador

Prof. Dr. Rochel Montero Lago

Coorientadora

Prof.^a Dr.^a Maria Helena Caño de Andrade

Belo Horizonte - MG

Maio de 2018

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado forças para vencer minhas limitações e concluir mais uma etapa na minha vida.

À Universidade Federal de Minas Gerais, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus pais, Terezinha e Joaquim, por toda formação, incentivo e carinho.

A minha namorada, Isabella, por estar comigo nos momentos felizes e tristes.

A minha irmã, Sandra, pelo apoio nos momentos mais difíceis da minha vida.

À professora Dr.^a Arilza de Oliveira Porto, por ter me orientado, pela oportunidade de desenvolvimento intelectual e profissional, pelo carinho, amizade, colaboração e atenção, dados em todos os momentos.

Ao professor Dr. Rochel Montero Lago, pela coorientação, atenção, amizade, sugestões, conhecimento me passado, pela gentileza de me disponibilizar os recursos e a infraestrutura do grupo de pesquisa GRUTAM da UFMG.

À professora Dr.^a Maria Helena Caño de Andrade, pela coorientação, amizade e aprendizado nestes 06 anos de Pós-Graduação no Departamento de Engenharia Química da UFMG.

À Adriana, Thérèse e Tayline, pela amizade e apoio no desenvolvimento da parte experimental desta Tese.

Aos professores, funcionários e colegas do Departamento de Química da UFMG, professor Dr. Luiz, ao Herculano, Débora, Rubens, André, Marley, Juliana, Ana Paula e Talita.

Ao grupo de pesquisa GRUTAM da UFMG, pela troca de conhecimento.

À Fernanda, pelo apoio dado durante todo o período na Pós-Graduação em Engenharia Química da UFMG, na área administrativa.

“Não importa quanto a vida possa ser ruim, sempre existe algo que você pode fazer e triunfar. Enquanto há vida, há esperança”.

“Mesmo que a vida pareça difícil, há sempre algo que você pode fazer para ter sucesso nela”.

“O afã por descobrir alimenta a criatividade em todos os campos, não só na ciência. Se chegássemos à meta, o espírito humano se murcharia e morreria”.

Stephen William Hawking

RESUMO

Diversos estudos estão sendo desenvolvidos buscando encontrar possíveis alternativas para adsorção de ureia e desacidificação de óleos vegetais. Neste cenário, os carvões ativados (CAs) são considerados materiais promissores devido às suas propriedades únicas, como elevada área superficial específica e grande quantidade de volume de poros, sendo aplicados diretamente como adsorventes ou suportes na produção de compósitos.

Assim, na primeira abordagem, o presente estudo apresenta o potencial de uso do endocarpo de macaúba como matéria-prima na produção dos CAs. Os CAs foram obtidos utilizando ativação física com CO_2 , sendo analisadas as variáveis de processo temperatura ($700\text{-}850^\circ\text{C}$) e tempo de residência (1-4 h). Neste trabalho foram obtidos CAs com elevada área superficial ($990\text{-}1645\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e volume de fração de microporos acima de 85%. Em seguida foram realizados ensaios de adsorção da substância ureia utilizando os CAs produzidos. Os resultados mostraram capacidades de remoções de ureia na faixa de 28-68 mg por g de CA. O estudo mostrou que a adsorção de ureia está diretamente relacionada à mesoporosidade dos CAs obtidos.

Em um segundo momento, ensaios foram realizados para adsorção de ácido oleico (AO), presente em uma mistura com óleo de soja (OS), utilizando os materiais porosos MCM-41 e os CAs do endocarpo de macaúba. Os materiais MCM-41 e CAs mostraram-se ineficientes na adsorção de AO. Posteriormente sintetizou-se nanopartículas de hidróxido de cálcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$, preparadas na presença de etilenoglicol, obtendo-se nanocristais com formatos hexagonais, extremamente finos, apresentando tamanhos na faixa de 126-490 nm. Experimentos com 20% m/m de ácido oleico em óleo de soja foram analisados. Estudou-se o uso das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comercial na remoção do AO. As capacidades máximas de remoções de AO foram de 6,0 e 4,4 mg por mg de $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente. No entanto, nestes testes de remoções, apenas pequenos volumes das misturas AO/OS foram recuperados após os ensaios. Em seguida as $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ foram suportadas

em matrizes porosas de MCM-41 e CA, produzindo os compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$. Os compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ apresentaram capacidades máximas de remoções de AO de 5,6 mg e 7,1 mg de AO por mg de $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, respectivamente, assim como recuperação de até aproximadamente 90% dos volumes das misturas AO/OS.

Adicionalmente, estudou-se a produção de biodiesel utilizando o processo de transesterificação via catálise básica homogênea (NaOH), a partir de misturas de 5 e 10% m/m de AO/OS desacidificadas utilizando $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$. Os resultados mostraram que adicionando previamente o compósito $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ à mistura AO/OS e agitando a temperatura ambiente, o NaOH pode ser adicionado diretamente para produzir ésteres metílicos com rendimentos de aproximadamente 100% e fácil separação das fases de ésteres metílicos, glicerol e dioleato de cálcio/ $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$.

Palavras chave: endocarpo de macaúba, carvão ativado, adsorção, ureia, nanopartículas de hidróxido de cálcio, compósitos, desacidificação, biodiesel.

ABSTRACT

Several studies are being developed trying to find possible alternatives for adsorption of urea and deacidification of vegetable oils. In this scenario, activated carbons (ACs) are considered promising materials due to their unique properties, such as high specific surface area and large pore volume, being applied directly as adsorbents or supports in production of composites.

Thus, in the first approach, this study shows the potential use of macauba endocarp as raw material for the ACs production. ACs were prepared using physical activation by CO₂ at different temperatures (700-850°C) and residence times (1-4 h). The obtained ACs showed high surface area (990-1645 m² g⁻¹) and micropores volumes fractions above 85%. Sequentially, the adsorption tests of urea were carried out using the ACs. The results showed removal capacities of urea of 28-68 mg per g of AC. The study showed that the adsorption of urea is directly related to the mesoporosity obtained of the ACs.

Sequentially, the adsorption tests of oleic acid (OA) mixed with soybean oil were carried out by using the porous adsorbents MCM-41 and ACs derived from macauba endocarp. The materials MCM-41 and ACs proved to be inefficient for the removal of acid oleic from soybean oil through adsorption process. Calcium hydroxide nanoparticles - Ca(OH)₂NPs - were prepared in the presence of ethylene glycol, producing hexagonal nanocrystals with average size in the range of 126-490 nm. The use of Ca(OH)₂NPs and commercial Ca(OH)₂ was studied in tests the removal of OA in a mixture containing 20 wt% of oleic acid in soybean. The maximum OA removal capacities were of 6.0 and 4.4 mg per mg of Ca(OH)₂NPs and Ca(OH)₂, respectively. However, in these removal tests, only small volumes of soybean oil-oleic acid were recovered from the original mixtures. Ca(OH)₂NPs were supported on AC and MCM-41 matrixes yielding Ca(OH)₂NPs/AC and Ca(OH)₂NPs/MCM-41 composites, which were also tested towards OA removal. The composites Ca(OH)₂NPs/MCM-41 and Ca(OH)₂NPs/AC showed maximum OA removal

capacities of 5.6 mg and 7.1 mg per mg of $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$, respectively, and about 90% of the mixtures of soybean oil-oleic acid were recovered from the initial mixture.

In addition, biodiesel production was studied through transesterification of mixtures containing 5 and 10 wt% of oleic acid in soybean oil, previously deacidified by $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{AC}$ composite. In these tests NaOH was used as catalyst. The results showed that by adding $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{AC}$ in mixtures soybean oil-oleic acid and stirred at room temperature, then NaOH can be added directly to produce methyl esters with near 100% yield and easy phase separation of methyl esters, glycerol and calcium dioleate/ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{AC}$.

Keywords: macauba endocarp, activated carbon, adsorption, urea, calcium hydroxide nanoparticles, composites, deacidification, biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 - Esquema representativo da estrutura turbostrática de materiais carbonosos.....	06
Figura 02 - Alguns grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície do carvão ativado.....	07
Figura 03 - Representação das estruturas dos poros do carvão ativado	08
Figura 04 - Esquema de pirólise da madeira dividida em quatro etapas	09
Figura 05 - Esquema de ativação química do carvão ativado.....	11
Figura 06 - Palmeira <i>Acrocomia aculeata</i> - (A) Espécie e (B) Cacho.....	13
Figura 07 - Fruto de macaúba e suas partes.....	14
Figura 08 - Uso de produtos e coprodutos da macaúba.....	16
Figura 09 - Esquema representativo das estruturas dos materiais pertencentes à família M41S - (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) MCM-50.....	17
Figura 10 - Classificação e formas das isotermas de adsorção.....	20
Figura 11 - Classificação das histereses e a relação com a forma dos poros.....	22
Figura 12 - (A) Ácido graxo livre, (B) Monoglicerídeo, (C) Diglicerídeo e (D) Triglicerídeo.....	25
Figura 13 - Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$	31
Figura 14 - Restauração de quadros utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$	32
Figura 15 - Moinho de panela e suas partes	46
Figura 16 - Forno tubular <i>SANCHIS</i> , potência de 1,8 KW.....	47
Figura 17 - Espectro de energia dispersiva de raios-X do endocarpo de macaúba (<i>in natura</i>).....	50
Figura 18 - Curvas termogravimétricas TGA e DTG do endocarpo de macaúba após pirólise (atmosfera de CO_2 , taxa de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, fluxo de 50 mL min^{-1} e cadinho de alumina).....	53
Figura 19 - Esquema de ativação física com CO_2 dos carvões ativados.....	54

Figura 20 - <i>Burn-off</i> das amostras de carvões ativados do endocarpo de macaúba com temperaturas entre 700 a 850°C e tempos de residências de 1 e 2 h.....	56
Figura 21 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de carvão ativado CAW610.....	57
Figura 22 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de carvão ativado CA8002h.....	57
Figura 23 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de carvão ativado CA8004h.....	58
Figura 24 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de carvão ativado CA8251h.....	58
Figura 25 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de carvão ativado CA8252h.....	59
Figura 26 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de carvão ativado CA8253h.....	59
Figura 27 - Volume de microporos e mesoporos dos carvões ativados do endocarpo de macaúba em função do <i>burn-off</i>	61
Figura 28 - Distribuição NLDFT dos poros das amostras de carvões ativados.....	62
Figura 29 - Difrátograma de raios-X da amostra CA8253h.....	64
Figura 30 - Micrografias obtidas com MEV-FIB do endocarpo de macaúba (<i>in natura</i>) e pirolisado em N ₂ a 700°C por 2 h (C7002h).....	65
Figura 31 - Micrografias obtidas com MEV-FIB das amostras de carvões ativados CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h e CA8253h.....	66
Figura 32 - Adsorção de ureia utilizando C7002h e carvões ativados do endocarpo de macaúba como adsorventes.....	67
Figura 33 - Adsorção de ureia em função do volume de mesoporos dos carvões ativados.....	69
Figura 34 - Adsorção de ureia em função do volume de microporos dos carvões ativados.....	69
Figura 35 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de carvões ativados CA8002h e CA8253h, na região de 4000 a 400 cm ⁻¹	71

Figura 36 -	Curvas de titulação potenciométricas obtidas utilizando uma solução de NaOH (0,0246 mol L ⁻¹) e empregando massas de aproximadamente 0,020 g das amostras C7002h e CAs.....	72
Figura 37 -	Quantidade de sítios ácidos em função do pKa dos adsorventes C7002h e CAs.....	72
Figura 38 -	Liofilizador Savant Mdulyo D - Freeze Dryer (Thermo Electron Corp)..	77
Figura 39 -	Difratograma de raios-X da amostra de MCM-41.....	79
Figura 40 -	Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de MCM-41, na região de 4000 a 400 cm ⁻¹	80
Figura 41 -	Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ da amostra de MCM-41.....	81
Figura 42 -	Esquema simplificado de síntese das Ca(OH) ₂ NPs utilizando o método de precipitação.....	82
Figura 43 -	Amostras de Ca(OH) ₂ comercial, Ca(OH) ₂ NPs, Ca(OH) ₂ NPs/CA e Ca(OH) ₂ NPs/MCM-41.....	83
Figura 44 -	Difratogramas de raios-X das amostras Ca(OH) ₂ , Ca(OH) ₂ NPs, Ca(OH) ₂ NPs/CA e Ca(OH) ₂ NPs/MCM-41.....	84
Figura 45 -	Micrografias obtidas com MET das amostras Ca(OH) ₂ NPs, Ca(OH) ₂ NPs/CA e Ca(OH) ₂ NPs/MCM-41.....	85
Figura 46 -	Micrografias obtidas com MEV-FIB das amostras Ca(OH) ₂ e Ca(OH) ₂ NPs.....	87
Figura 47 -	Micrografias obtidas com MEV-FIB das matrizes CA e MCM-41 e dos compósitos Ca(OH) ₂ NPs/CA e Ca(OH) ₂ NPs/MCM-41.....	88
Figura 48 -	Esquema de inserção das Ca(OH) ₂ NPs em matriz de CA.....	90
Figura 49 -	Espectro de energia dispersiva de raios-X das Ca(OH) ₂ NPs.....	91
Figura 50 -	Termogramas das amostras Ca(OH) ₂ e Ca(OH) ₂ NPs (atmosfera de N ₂ , taxa de 10°C min ⁻¹ , fluxo de 50 mL min ⁻¹ e cadinho de alumina).....	92
Figura 51 -	Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Ca(OH) ₂ e Ca(OH) ₂ NPs, na região de 4000 a 400 cm ⁻¹	93
Figura 52 -	Atribuições de mudanças químicas de RMN ¹ H para triglicerídeos e para os ésteres metílicos.....	101
Figura 53 -	Esquema de desacidificação da mistura AO/OS utilizando como adsorventes os CAs e a MCM-41.....	101

Figura 54 - Distribuição BJH dos poros das amostras de carvões ativados do endocarpo de macaúba.....	103
Figura 55 - Distribuição BJH dos poros da amostra de MCM-41.....	103
Figura 56 - Teor de AO remanescente na mistura AO/OS após ensaios de remoção utilizando Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$, em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL de AO/OS).....	106
Figura 57 - Espectros de absorção na região do infravermelho do AO e da mistura 20% m/m AO/OS, na região de 4000 a 400 cm^{-1}	107
Figura 58 - Espectros de absorção na região do infravermelho do AO e da mistura 20% m/m AO/OS, ampliados na região de 2200 a 1550 cm^{-1}	108
Figura 59 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos obtidos das misturas $\text{Ca(OH)}_2/(\text{AO/OS})$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/(\text{AO/OS})$, na região de 4000 a 400 cm^{-1}	109
Figura 60 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos obtidos das misturas $\text{Ca(OH)}_2/(\text{AO/OS})$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/(\text{AO/OS})$, ampliados na região de 2200 a 1500 cm^{-1}	110
Figura 61 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos obtidos das misturas $\text{Ca(OH)}_2/\text{OS}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{OS}$, na região de 4000 a 400 cm^{-1}	111
Figura 62 - Difrátograma de raios-X do sólido obtido após reação das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ com a mistura AO/OS.....	112
Figura 63 - Micrografias obtidas com MEV-FIB das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ antes de reagir com AO/OS e do sólido obtido após a reação.....	113
Figura 64 - Quantidade de AO, em mg, removida por mg de hidróxido de cálcio, em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL de AO/OS) dos removedores Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$	114
Figura 65 - Eficiências de remoções molares de AO em relação ao íon Ca^{2+} , em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL de AO/OS) dos removedores Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$	116

Figura 66 - Separação da mistura AO/OS após reação com Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$, em concentrações de 15 mg de hidróxido de cálcio/mL de AO/OS.....	117
Figura 67 - Percentual de mistura AO/OS recuperada após ensaios de remoção de AO utilizando os removens Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$, em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL de AO/OS).....	119
Figura 68 - Produção de biodiesel após transesterificação das misturas 5 e 10% m/m de AO/OS sem e com processo prévio de desacidificação utilizando $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$	121
Figura 69 - Separação das fases de biodiesel utilizando a misturas 10% m/m de AO/OS sem e com processo prévio de desacidificação utilizando $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$	122
Figura 70 - Espectros UV-Vis das soluções após os ensaios de adsorção de ureia utilizando os adsorventes C7002h e CAs.....	145
Figura 71 - Espectro RMN ^1H da amostra $\text{B}_{5\text{A}}$	146
Figura 72 - Espectro RMN ^1H da amostra $\text{B}_{5\text{D}}$	146
Figura 73 - Espectro RMN ^1H da amostra $\text{B}_{10\text{A}}$	147
Figura 74 - Espectro RMN ^1H da amostra $\text{B}_{10\text{D}}$	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Produção de carvão ativado usando ativação física e química.....	12
Tabela 02 - Propriedades físico-químicas e composição média das partes do fruto de macaúba.....	15
Tabela 03 - Análise elementar do endocarpo do de macaúba (<i>in natura</i>).....	50
Tabela 04 - Composição química do endocarpo de macaúba (<i>in natura</i>).....	51
Tabela 05 - Rendimento da pirólise do endocarpo de macaúba.....	52
Tabela 06 - <i>Burn-off</i> e rendimento de ativação (R_a) dos carvões do endocarpo de macaúba ativados com CO_2	55
Tabela 07 - Parâmetros texturais das amostras de carvões ativados.....	60
Tabela 08 - Análise CHN e Potencial Zeta das amostras C7002h e dos carvões ativados.....	63
Tabela 09 - Remoção de AO utilizando os removedores $Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2NPs$, $Ca(OH)_2NPs/CA$ e $Ca(OH)_2NPs/MCM-41$, em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/ mL de AO/OS)	104

LISTA DE ABREVIATURAS

AO	Ácido oleico
B _{5A}	Transesterificação da mistura acidificada 5% m/m AO/OS
B _{10A}	Transesterificação da mistura acidificada 10% m/m AO/OS
B _{5D}	Transesterificação da mistura 5% m/m AO/OS após desacidificação utilizando Ca(OH) ₂ NPs/CA
B _{10D}	Transesterificação da mistura 10% m/m AO/OS após desacidificação utilizando Ca(OH) ₂ NPs/CA
BET	Método de cálculo de área específica (Brunauer, Emmett e Teller)
BJH	Método de distribuição de mesoporos (Barrett, Joyner e Halenda)
<i>Burn-off</i>	Percentual de matéria orgânica oxidada durante ativação física
C7002h	Endocarpo de macaúba pirolisado em gás N ₂ durante 2 h
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CA	Carvão ativado
CA _{xy}	Carvão ativado do endocarpo de macaúba (x = temperatura e y = tempo de ativação)
CAW610	Carvão ativado comercial W610
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
Ca(OH) ₂ NPs/CA	Compósito de carvão ativado de endocarpo de macaúba com nanopartículas de Ca(OH) ₂
NLDFT	Método de distribuição de poros (Nonlocal Density Functional Theory)
D _{med}	Diâmetro médio dos poros
DRX	Difração de raios-X
DTG	Curva termogravimétrica derivada
EDS	Espectroscopia dispersiva por energia de raios-X

MEV-FIB	Microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados
HK	Método para determinação do volume de microporos (Horvath-Kawazoe)
IV	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho
MCM-41	Peneira molecular (Mobil Composition of Mater N°41) com geometria hexagonal à base de SiO ₂
Ca(OH) ₂ NPs/MCM-41	Compósito de MCM-41 com nanopartículas de Ca(OH) ₂
m/m	concentração massa/massa
M _a	Massa de endocarpo de macaúba após ativação com CO ₂
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
min	Minutos
M _s	Massa inicial do precursor antes da pirólise
M _p	Massa final do precursor após pirólise
N ₂	Nitrogênio
NPs	Nanopartículas
OS	Óleo de soja
P/P ₀	Pressão parcial
rpm	Rotações por minuto
R _a	Rendimento do processo de ativação
R _p	Rendimento do precursor após pirólise
S _{BET}	Área superficial específica
TGA	Curva termogravimétrica
V _{mes}	Volume de mesoporos
V _{mic}	Volume de microporos
V _{mic} /V _{tot}	Relação entre volume de microporos e volume total
V _{tot}	Volume total de poros
°C	Grau Celsius
h	Horas

SUMÁRIO

CAPÍTULO 01 - Introdução

1.1.	Introdução.....	02
------	-----------------	----

CAPÍTULO 02 - Revisão Bibliográfica

2.1.	Carvão Ativado.....	06
2.1.1.	Processos de Produção de Carvão Ativado.....	08
2.1.1.1.	Ativação Física.....	09
2.1.1.2.	Ativação Química.....	10
2.1.2.	Precusores Utilizados para a Obtenção de Carvão Ativado	11
2.2.	Macaúba.....	13
2.3.	Peneira Molecular MCM-41.....	17
2.4.	Adsorção.....	18
2.5.	Remoção de Ureia.....	23
2.6.	Óleos.....	24
2.7.	Produção de Biodiesel Utilizando Óleos Vegetais Ácidos	26
2.8.	Desacidificação de Óleos Vegetais.....	27
2.8.1.	Adsorção de Ácidos Graxos Livres Utilizando Carvões Ativados.....	28
2.9.	Nanopartículas.....	30
2.9.1.	Nanopartículas de Hidróxido de Cálcio - $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$	31
2.10.	Nanopartículas Suportadas em Matrizes de MCM-41 ou Carvões Ativados	33

CAPÍTULO 03 - Objetivos

3.1.	Objetivo Geral.....	37
3.2.	Objetivos Específicos.....	37

CAPÍTULO 04 - Parte Experimental Geral

4.1.	Reagentes e Solventes.....	39
4.2.	Metodologias e Caracterizações Gerais.....	39
4.2.1.	Análise Termogravimétrica.....	39

4.2.2.	Determinação dos Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)..	39
4.2.3.	Composição Química.....	40
4.2.4.	Determinação da Área Superficial Específica e Porosidade.....	40
4.2.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura de Feixe de Íons Focalizados - Energia Dispersiva de Raios-X – MEV-FIB/EDS.....	41
4.2.6.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	41
4.2.7.	Potencial Zeta.....	41
4.2.8.	Difração de Raios-X.....	42
4.2.9.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	42
4.2.10.	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹ H).....	42
4.2.11.	Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis.....	43
4.2.12.	Titulação Potenciométrica.....	43

CAPÍTULO 05 - Produção, Caracterização de Carvão Ativado do Endocarpo de Macaúba e Ensaio de Adsorção de Ureia

5.1.	Parte Experimental.....	45
5.1.1.	Considerações Iniciais.....	45
5.1.2.	Produção de Carvão Ativado do Endocarpo de Macaúba.....	46
5.1.2.1.	Origem do Fruto de Macaúba e Separação de suas Partes.....	46
5.1.2.2.	Fragmentação e Separação Granulométrica do Endocarpo de Macaúba.....	46
5.1.2.3.	Pirólise do Precursor (Endocarpo).....	47
5.1.2.4.	Ativação do Precursor com o Gás CO ₂	48
5.1.3.	Ensaio de Adsorção de Ureia.....	48
5.2.	Resultados e Discussões.....	49
5.2.1.	Caracterização do Endocarpo de Macaúba.....	50
5.2.1.1.	Análise CHN e Teor de Metais	50
5.2.1.2.	Composição Química.....	51
5.2.2.	Preparação e Caracterização Físico-Química do Carvão Ativado do Endocarpo de Macaúba.....	52
5.2.2.1.	Rendimento do Precursor.....	52

5.2.2.2.	Análise Termogravimétrica em CO ₂ do Precursor após a Pirólise.....	53
5.2.2.3.	<i>Burn-off</i> e Rendimento de Ativação dos Carvões.....	54
5.2.2.4.	Determinação da Área Superficial Específica e Porosidade.....	56
5.2.2.5.	Análise CHN e Potencial Zeta.....	63
5.2.2.6.	Difração de Raios-X.....	64
5.2.2.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura de Feixe de Íons Focalizados (MEV-FIB).....	65
5.2.3.	Ensaio de Adsorção de Ureia.....	67
5.3.	Conclusões.....	73

CAPÍTULO 06 - Síntese e Caracterização das Ca(OH)₂NPs e dos Compósitos Ca(OH)₂NPs/CA e Ca(OH)₂NPs/MCM-41

6.1.	Parte Experimental.....	76
6.1.1.	Considerações Iniciais.....	76
6.1.2.	Síntese de Nanopartículas de Hidróxido de Cálcio [Ca(OH) ₂ NPs].....	77
6.1.3.	Peneira Molecular MCM-41.....	78
6.1.4.	Preparação dos Compósitos Ca(OH) ₂ NPs/CA e Ca(OH) ₂ NPs/MCM-41..	78
6.2.	Resultados e Discussões.....	79
6.2.1.	Caracterização da MCM-41.....	79
6.2.1.1.	Difração de Raios-X.....	79
6.2.1.2.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	80
6.2.1.3.	Determinação da Área Superficial Específica e Porosidade.....	81
6.2.2.	Síntese das Ca(OH) ₂ NPs	82
6.2.3.	Caracterização das Amostras Ca(OH) ₂ comercial, Ca(OH) ₂ NPs, Ca(OH) ₂ NPs/CA e Ca(OH) ₂ NPs/MCM-41.....	83
6.2.3.1.	Difração de Raios-X.....	84
6.2.3.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	85
6.2.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura de Feixe de Íons Focalizados (MEV-FIB).....	86
6.2.3.4.	Potencial Zeta.....	89
6.2.3.5.	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDS).....	91
6.2.3.6.	Análise Termogravimétrica em N ₂	92

6.2.3.7.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	93
6.3.	Conclusões.....	94

CAPÍTULO 07 - Ensaios de Desacidificação da Mistura Ácido Oleico/Óleo de Soja e Produção de Biodiesel

7.1.	Parte Experimental.....	96
7.1.1.	Considerações Iniciais.....	96
7.1.2.	Preparação e Ensaios de Desacidificação da Mistura Ácido Oleico/Óleo de Soja.....	97
7.1.2.1.	Mistura 20% m/m de Ácido Oleico/Óleo Soja (AO/OS).....	97
7.1.2.2.	Condições de Desacidificação da Mistura AO/OS.....	97
7.1.2.3.	Índice de Acidez - Método Ca-5a-40 (AOCS).....	97
7.1.2.4.	Desacidificação da Mistura AO/OS Utilizando os Carvões Ativados do Endocarpo de Macaúba e MCM-41.....	98
7.1.2.5.	Desacidificação da Mistura AO/OS Utilizando Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$	98
7.1.2.6.	Verificação da Formação do Dioleato de Cálcio, após Reação da Mistura 20% m/m AO/OS com Ca(OH)_2 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$	99
7.1.3.	Ensaios de Produção de Biodiesel.....	100
7.2.	Resultados e Discussões.....	101
7.2.1.	Ensaios de Desacidificação da Mistura AO/OS Utilizando os Adsorventes CAs e MCM-41.....	101
7.2.2.	Ensaios de Desacidificação da Mistura AO/OS Utilizando os Removentes Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$	104
7.2.3.	Produção de Biodiesel.....	120
7.3.	Conclusões.....	122

	Conclusões Gerais.....	124
	Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	125
	Referências Bibliográficas.....	126
	Anexos.....	143
	Metodologia de Síntese da MCM-41.....	144

Espectros UV-Vis das Soluções após Ensaio de Adsorção de Ureia..	145
Espectros RMN ¹ H das Amostras de Biodiesel.....	146
Pedido de Patente.....	148

CAPÍTULO 01

Introdução

1.1. Introdução

Nas últimas décadas, os carvões ativados têm sido amplamente utilizados nos processos de remoção de substâncias tóxicas (inseticidas, herbicidas e hormônios, entre outras), metais pesados, purificação de água, filtros antipoluição do ar, filtros automobilísticos, eletrocatalise e como suportes catalíticos (Mohammad-Khah et al., 2009; Hartmann et al., 2014; Mohamed et al., 2014; Sevilla e Mokaya, 2014).

Os carvões ativados industriais são obtidos a partir de diversos materiais carbonáceos, como turfa de petróleo, madeira e outras biomassas, que após passarem por um processo de ativação, física ou química, apresentam grandes áreas superficiais e elevadas porosidades. A utilização de carvões ativados na remoção de uma gama de compostos líquidos e gasosos se deve principalmente à facilidade de inserção de grupos funcionais e por funcionarem como excelentes suportes na formação de compósitos (Teng et al., 1998).

O Brasil possui diferentes variedades de palmeiras com potencial para exploração de óleos e seus subprodutos, destacando-se a palmeira macaúba (*Acrocomia aculeata*) que pode produzir até 6000 kg/ha de óleo, oriundo do seu fruto oleaginoso (Rettore e Martins, 1983; Andrade et al., 2006). Entretanto, as outras partes advindas da extração do fruto de macaúba, como o endocarpo, não possuem muitos estudos que indiquem suas possíveis aplicações (Ciconini et al., 2013; Da Silva César et al., 2015; Cardoso et al., 2017).

Neste contexto, no presente trabalho, em um primeiro momento utilizou-se o endocarpo de macaúba, parte do fruto pouco explorada, como potencial matéria-prima no desenvolvimento de um carvão ativado.

Atualmente, há uma grande preocupação com a elevada quantidade de ureia liberada no meio ambiente pelos diversos segmentos das indústrias e por lixiviação nos campos de produções agrícolas (Lilong et al., 2013). A literatura relata que há

muitos métodos de remoção de ureia, entretanto estes ainda se encontram em desenvolvimento e podem necessitar de alta temperatura e alta pressão durante o processo (Urbańczyk et al., 2016). Neste contexto, os carvões ativados, desde que suas características físico-químicas apresentem afinidade com a molécula de ureia, surgem como excelente alternativa para remoção de ureia, pois é um material renovável, apresenta baixo custo de produção, o método de adsorção é simples e necessita de condições amenas durante o processo. Assim, analisou-se a capacidade do carvão ativado do endocarpo de macaúba em adsorver a substância ureia em meio aquoso.

Em um segundo momento, deste trabalho, desenvolveu-se um método alternativo de desacidificação de óleos vegetais. Os óleos podem ser desacidificados por diferentes processos físico-químicos, destacando os processos industriais utilizando dessorção a vácuo e neutralização (Abd El-Salam et al., 2011). A dessorção a vácuo, no entanto, não pode ser aplicada a todos os tipos de óleos (Antoniassi et al., 1998), além disso, o processo apresenta alto custo e devido às condições de alta temperatura e baixa pressão ocorre a formação de produtos secundários, tais como polímeros, isômeros trans e destruição dos carotenos do óleo (Bhosle e Subramanian, 2005). Alternativamente, a neutralização dos ácidos graxos livres pode ser facilmente realizada com uma solução alcalina, no entanto, a formação de sabões, emulsão e consumo de água são fortes inconvenientes do processo (Lu et al., 2009; Kumar e Krishna, 2014).

Processos alternativos de desacidificação de óleos vegetais vêm sendo objeto de investimentos em pesquisa e desenvolvimento, que possam minimizar as desvantagens dos processos de desacidificações por dessorção a vácuo e neutralização. Logo a remoção de ácidos graxos livres utilizando sólidos parece ser um método alternativo interessante, desde que os processos de remoção sejam realizados a baixa temperatura, sem a necessidade de adicionar solventes ou reagentes orgânicos e que apresentem facilidade de separação dos adsorventes (Cano et al., 2012).

Neste cenário, estudos mostraram a aplicabilidade de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4) para desacidificação de óleos vegetais (Cano et al., 2012; Wei et al., 2012). Embora as superfícies dessas nanopartículas possuam interação com os ácidos graxos livres, a adsorção superficial apresenta uma capacidade limitada de desacidificação do óleo vegetal (Cano et al., 2012). Assim, a busca por nanopartículas que possam remover grandes quantidades de ácidos graxos livres se torna necessária. Neste contexto, a nanopartícula de hidróxido de cálcio por apresentar grande capacidade para reagir com a hidroxila do grupo funcional carboxila, presente nos ácidos graxos livres, surge como uma alternativa para o processo de desacidificação de óleos vegetais com elevado teor de acidez (Giorgi et al., 2009; Mijan et al., 2015).

Estudos vêm mostrando que compósitos à base de carvões ativados e nanopartículas apresentam uma melhor eficiência de remoção, como evidenciado através das nanopartículas de ZnO e MgO suportadas em matrizes de carvões ativados, que indicaram maior remoção de tributil-estanho (TBT) e dióxido de carbono, respectivamente, comparativamente à utilização direta das nanopartículas (Ayanda et al., 2013; Wan Isahak et al., 2013).

Diante do exposto, produziu-se um compósito eficiente na remoção de ácidos graxos livres utilizando a fase dispersa de nanopartículas de hidróxido de cálcio suportadas na matriz de carvão ativado do endocarpo de macaúba. A remoção dos ácidos graxos livres foi combinada com um processo clássico de transesterificação via catálise básica homogênea para produzir biodiesel diretamente de óleos ácidos.

Entre outros motivos, a relevância deste trabalho se deve a escassez de pesquisas encontradas sobre os temas acima abordados. Assim, deve-se destacar que a utilização do carvão ativado, cujo precursor é renovável, possibilita o desenvolvimento da cadeia produtiva da macaúba, minimizando assim o custo na aquisição de matérias-primas advindas de outras fontes.

CAPÍTULO 02

Revisão Bibliográfica

2.1. Carvão Ativado

Os materiais carbonosos possuem grandes aplicações como adsorventes, catalisadores e suportes para compostos cataliticamente ativos, destacando-se os carvões ativados (Astrakova, 2011).

A história relata que Hipócrates, “pai da medicina”, já utilizava carvões ativados como medicamento para aliviar problemas de digestão, entretanto o grande interesse e desenvolvimento dos métodos de sínteses ocorreram durante a I Primeira Guerra Mundial, com sua utilização em máscaras para proteção dos soldados contra gases, principalmente cloro, fosgênio e gás mostarda (Marsh e Rodríguez-Reinoso, 2006).

O carvão ativado é definido como um material carbonoso e formado de planos de grupos aproximadamente paralelos e não orientados, denominados microcristalitos, que estão dispostos desordenadamente no material carbonoso, apresentando um modelo de estrutura turbostrática (Biscoe e Warren, 1942), conforme Figura 01. Os carvões ativados possuem poucos heteroátomos incorporados em sua matriz carbônica, principalmente oxigênio, hidrogênio, fósforo, enxofre, cloro e nitrogênio (Dabrowski et al., 2005).

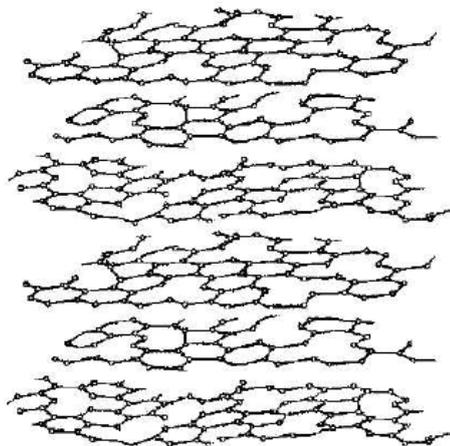


Figura 01 - Esquema representativo da estrutura turbostrática de materiais carbonosos (Warren, 1941).

Os carvões ativados apresentam uma elevada porosidade interna, acarretando em uma grande área superficial que pode variar de 300 a 4000 m² g⁻¹ e uma grande variedade de grupos funcionais em sua superfície (Yang, 2003; László, 2005; Yin et al., 2007).

Alguns dos principais grupos funcionais ácidos e básicos que podem ser encontrados presentes na superfície dos carvões ativados são apresentados na Figura 02.

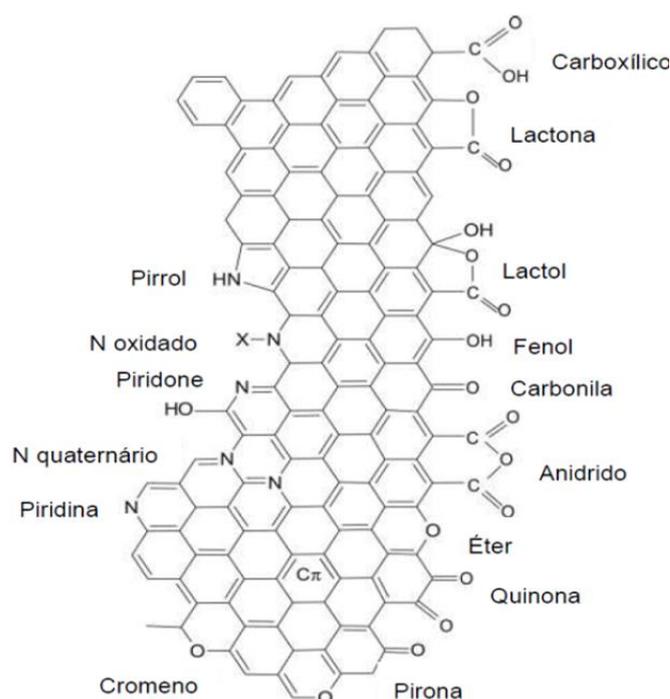


Figura 02 - Alguns grupos funcionais ácidos e básicos presentes na superfície do carvão ativado (Montes-Morán et al., 2004).

A estrutura química do carvão ativado apresenta compostos aromáticos ligados entre si, com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os poros (Rodríguez-Reinoso, 1998).

Os carvões ativados podem apresentar características microporosas, mesoporosas e macroporosas, sendo classificados pela IUPAC de acordo com o

tamanho dos seus poros, (Sing et al., 1985): (i) microporos, poros que não excedem o diâmetro de 2 nm (20 Å), (ii) mesoporos, possuem diâmetros superiores a 2 nm (20 Å) e inferiores a 50 nm (500 Å) e (iii) macroporos, que apresentam diâmetro acima de 50 nm (500 Å). As estruturas dos poros do carvão ativado são ilustradas na Figura 03.

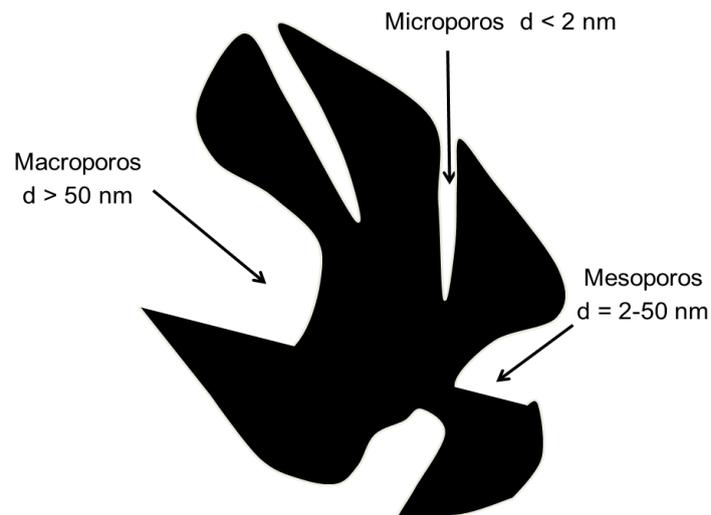


Figura 03 - Representação das estruturas dos poros do carvão ativado (Adaptado de Manocha, 2003).

A fração de volume de microporos, mesoporos e macroporos nos carvões ativados depende dos tipos de precursores, variáveis de processo e do tipo de ativação utilizada (Yang, 2003).

Assim, a grande capacidade de adsorção dos carvões ativados está relacionada às suas elevadas áreas superficiais e a presença dos grupos funcionais em suas superfícies (Chingombe et al., 2005).

2.1.1. Processos de Produção do Carvão Ativado

Os processos de produção do carvão ativado envolvem basicamente as seguintes etapas: preparação da matéria-prima, carbonização e ativação, sendo o controle das variáveis destas etapas do processo determinante nas propriedades

finais do carvão ativado (Yang, 2003). A ativação do carvão pode ocorrer através de agentes químicos ou físicos.

2.1.1.1. Ativação Física

Neste processo a matéria-prima é pirolisada em temperaturas inferiores a 800°C, na ausência de oxigênio, para eliminação dos componentes voláteis (CO, H₂, H₂O, C₂H₆, CO₂, C₂H₄ e CH₄) e compostos orgânicos condensáveis (“alcatrão”), produzindo uma massa de carbono fixo com uma estrutura porosa primária que irá favorecer a ativação (Klass, 1998; Ioannidou e Zabaniotou, 2007; Neves et al., 2011). O esquema de pirólise da madeira é mostrado na Figura 04.

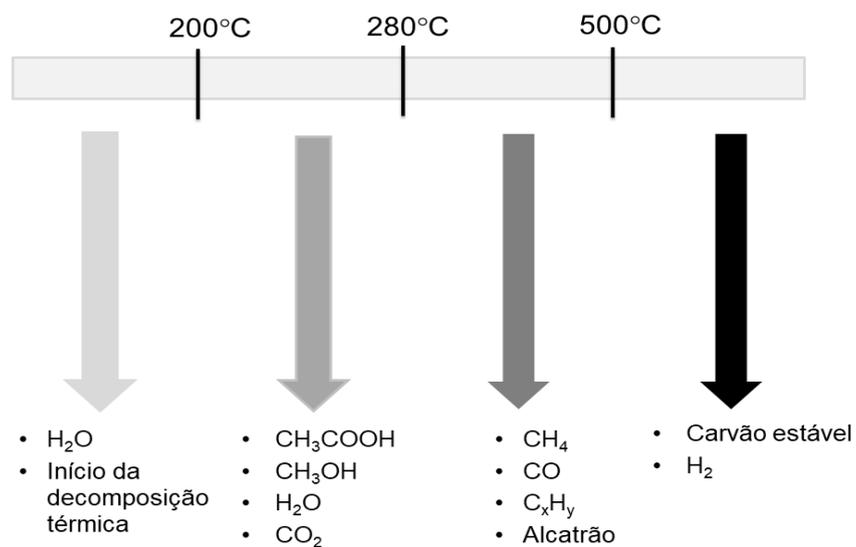
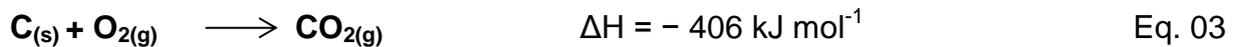
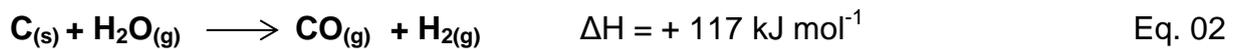
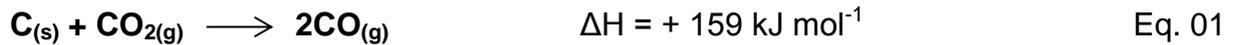


Figura 04 - Esquema de pirólise da madeira dividida em quatro etapas (Adaptado de Soares, 2011).

A ativação consiste na realização de reações secundárias, após a pirólise, visando o aumento da área superficial devido ao aumento de porosidade, ocorrendo na presença de gases oxidantes adequados, geralmente o oxigênio, vapor de água, dióxido de carbono ou uma mistura destes gases, a uma temperatura entre 600°C a 1200°C, favorecendo a abertura dos poros preenchidos com materiais decompostos durante a pirólise. Este procedimento leva ao desenvolvimento das propriedades do

carvão ativado, tais como porosidade, controle da distribuição e volume de poros, densidade aparente, área superficial específica, grupos funcionais, resistência mecânica entre outras (Claudino, 2003; Mohammad-Khah e Ansari, 2009).

As ativações com os gases oxidantes CO₂, H₂O e O₂ são representadas pelas equações 01 a 03, respectivamente (Costa, 2007; Aworn et al., 2008).



Analisando as equações de oxidação, Eq. 01 a Eq. 03, verifica-se que a ativação física é um processo endotérmico ($\Delta H > 0$) quando são utilizados os gases CO₂ e H₂O, tornando-os passíveis de serem controlados. Entretanto, quando se utiliza O₂ na ativação do carvão constata-se que a oxidação é um processo exotérmico ($\Delta H < 0$), tornando-o de difícil controle, o que inviabiliza a sua utilização.

A molécula de H₂O é menor que a molécula de CO₂ e se difunde mais rapidamente nos poros do carbono, conseqüentemente a reação com H₂O é mais rápida do que com CO₂, favorecendo o desenvolvimento dos microporos. A ativação utilizando o gás dióxido de carbono torna possível o desenvolvimento de poros maiores, em comparação à ativação com vapor de água (Manocha, 2003).

2.1.1.2. Ativação Química

O processo de produção do carvão ativado utilizando ativação química pode ocorrer em etapa única, onde a pirólise e ativação ocorrem simultaneamente (Ahmadpour e Do, 1996).

Na ativação química o precursor é impregnado com um agente ativador químico, geralmente com propriedades ácidas ou básicas, tais como ZnCl₂, H₃PO₄,

HCl, H₂SO₄, KOH, NaOH, AlCl₃, K₂CO₃, MgCl₂, Na₂CO₃, entre outros (Nowicki et al., 2010; Yang e Qiu, 2010; Zabihi et al., 2010; Tongpoothorn et al., 2011). Estes agentes apresentam em comum um grande potencial de degradação e desidratação da matéria-prima, promovendo a formação de ligações cruzadas, que conduz à formação de uma matriz rígida, menos propensa à perda de compostos voláteis e contração de volume durante o aquecimento que ocorre na faixa de temperatura de 400-700°C (Jagtoyen et al., 1992; Illán-Gómez et al., 1996; Teng et al., 1998). Um esquema das etapas de produção do carvão ativado utilizando ativação química é sugerido na Figura 05.

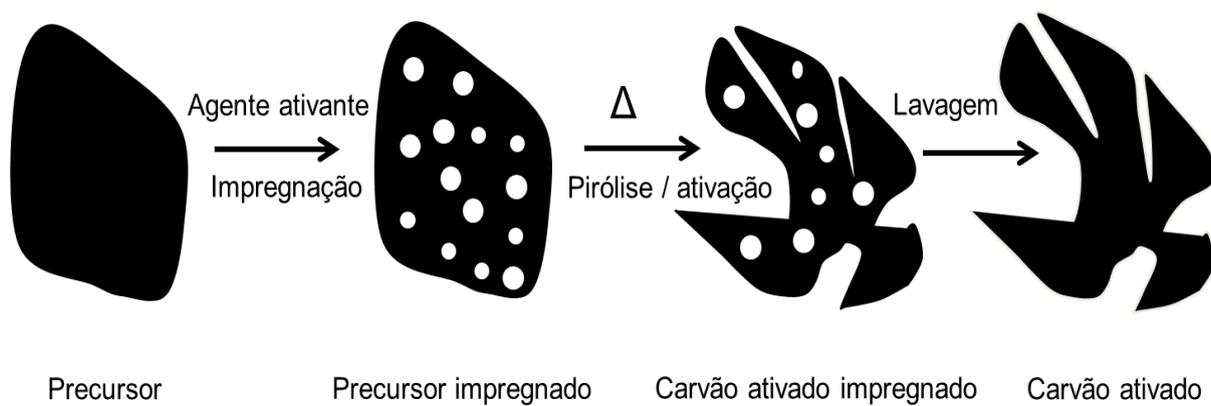


Figura 05 - Esquema de ativação química do carvão ativado (Adaptado de Costa, 2007).

2.1.2. Precursores Utilizados para a Obtenção de Carvão Ativado

As principais matérias-primas (precursores) utilizadas na obtenção do carvão ativado são: madeira, turfas, casca de coco, endocarpo de coco, casca de arroz, casca de frutas, ossos de animais, nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), resíduos de petróleo, bambu, caroços (pêssego, damasco, amêndoa, ameixa, azeitona), resíduos de café, bagaço de cana-de-açúcar dentre outros materiais carbonáceos (Pereira et al., 2008; Soleimani e Kaghazchi, 2008; Cagnon et al., 2009; González et al., 2009; Cheung et al., 2012; Njoku et al., 2012; Olafadehan et al., 2012; Patil e Kulkarni, 2012; Lamine et al., 2014; Le Van e Thi, 2014; Mohamed et al., 2015; Veksha et al., 2016).

Sucintamente, na Tabela 01, são expostos alguns trabalhos utilizando diversos precursores que foram ativados fisicamente ou quimicamente, porém sem modificações químicas posteriores ao processo de obtenção dos carvões ativados.

Tabela 01: Produção de carvão ativado usando ativação física e química.

Precursor	Agente ativante	Área superficial / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Aplicação (Remoção)	Referência
Casca de arroz	CO_2	1514	-	Alvarez et al., 2015
Resíduos de óleos	KOH	1347	Azul de metileno	Foo e Hameed, 2013
Endocarpo de macadâmia	ZnCl_2	600	Azul de metileno	Júnior et al., 2014
Casca de noz	ZnCl_2	-	Cu^{+2}	Kim et al., 2001
Serragem de madeira	CO_2	1167	-	Matos et al., 2011
Carvalho	H_2O	660	Fenol	Mourão et al., 2006
Semente de Café	CO_2	1287	-	Nabais et al., 2008
Casca de amêndoa	CO_2	1138	-	Nabais et al., 2011
Cascas de frutas	H_3PO_4	1211	Bentazon	Njoku et al., 2014
Papel	K_2CO_3	730	-	Okada et al., 2003

Comparando os métodos de ativação química e física, na ativação química são identificados problemas de corrosão dos equipamentos e geração de efluentes na remoção do excesso de agente ativador, já a ativação física pode apresentar as desvantagens de necessitar de maior tempo de ativação e apresentar um baixo rendimento gravimétrico (Wei et al., 2006; Júnior et al., 2014), tornando a utilização da ativação física atrativa do ponto de vista sustentável, pois é simples e produz carvões ativados sem a necessidade de etapas subsequentes de purificação (Bae et al., 2014).

Neste cenário, um dos principais desafios é a busca de novos precursores sustentáveis, baratos e acessíveis para produção de carvões ativados, em particular os lignocelulósicos (Nabais et al., 2008; Júnior et al., 2014).

Os materiais precursores lignocelulósicos que apresentarem as características de elevado teor de carbono, baixo teor de matéria inorgânica, facilidade de ativação, baixa degradação no armazenamento, alta disponibilidade e baixo custo são interessantes matérias-primas renováveis e sustentáveis para produção de carvões ativados (Dąbrowski et al., 2005; Nabais et al., 2011; Arami-Niya et al., 2012).

2.2. Macaúba

É uma palmeira da família *Arecaceae*, gênero *Acrocomia* e espécie *aculeata*. O termo *Acrocomia* deriva do grego “Akron” (uma) e “Kome” (cabeleira) indicando que as folhas estão dispostas no formato de uma coroa (Rodrigues, 2007). O gênero *Acrocomia* é composto principalmente pelas espécies *aculeata*, *totali* e *entumescens* (Moore e Uhl, 1982; Pimenta, 2010). A palmeira *Acrocomia aculeata* é apresentada na Figura 06.

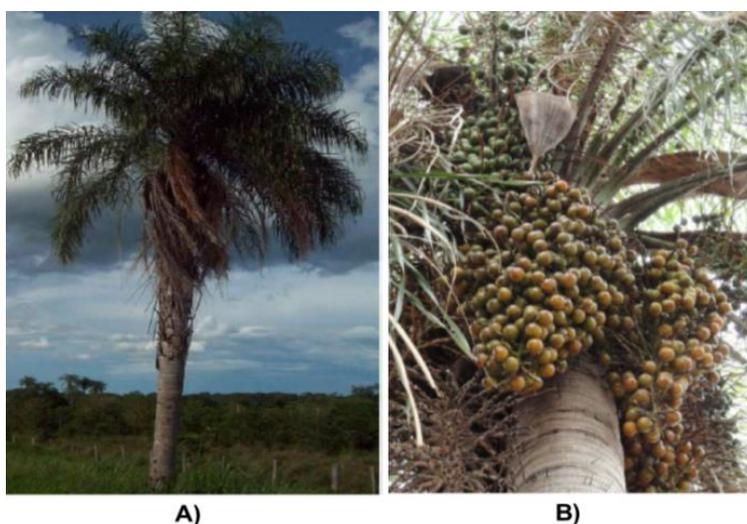


Figura 06 - Palmeira *Acrocomia aculeata* - (A) Espécie e (B) Cacho (EMPRAPA, 2012).

A macaúba é resistente à seca, queimada, praga e doenças; possuindo o tronco ereto e cilíndrico, que pode atingir de 30 a 40 cm de diâmetro e até 20 metros de altura, com região dos nós coberta por espinhos escuros de aproximadamente 10 cm de comprimento (Da Silva César et al., 2015).

O fruto maduro é esférico, ligeiramente achatado, com diâmetro de 3 a 6 cm, constituído pela casca ou epicarpo, cor marrom claro, com espessura de 1 a 2 mm, rígida, mas quebradiça; sob a casca encontra-se o mesocarpo ou polpa, de cor amarelo forte, comestível, adocicada, rica em lipídeos e glicerídeos e envolve todo o endocarpo, que pode possuir uma ou duas amêndoas (Andrade et al., 2006). A Figura 07 mostra o fruto de macaúba e as suas partes.

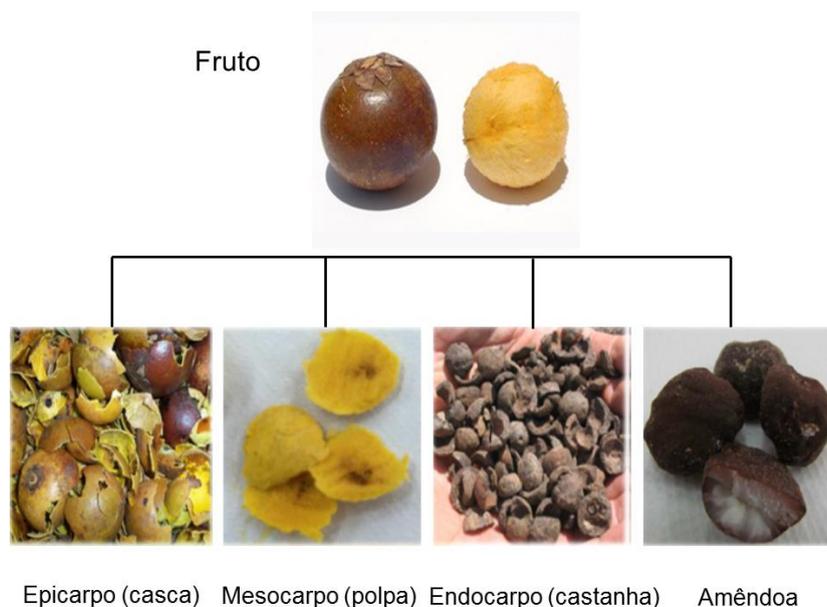


Figura 07 - Fruto de macaúba e suas partes (EMBRAPA, 2012).

A *Acrocomia aculeata* é distribuída ao longo da América tropical e subtropical, desde o sul do México e Antilhas até o sul do Brasil, chegando ao Paraguai e Argentina, entretanto ausente no Equador e Peru (Rodrigues, 2007; Ciconini et al., 2013). A espécie *aculeata* é conhecida por diversos nomes, variando de acordo com a região de ocorrência, tais como macaúba, bocaiúva, coco de catarro, coco de espinho no Brasil; coco, cocotero e mbocayá na Argentina; totaí na Bolívia, mbokaya no Paraguai e ko ko ginen no Haiti (Cardoso et al., 2017).

No Brasil há maior dispersão nas regiões de abrangência dos biomas de cerrado e pantanal, destacando-se os estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul (Amaral, 2007; EMPRAPA, 2008).

Na Tabela 02 são listadas algumas propriedades físico-químicas e dados médios das partes constituintes do fruto de macaúba.

Tabela 02: Propriedades físico-químicas e composição média das partes do fruto de macaúba (Rettore e Martins, 1983).

Parâmetro	Epicarpo (Casca)	Mesocarpo (Polpa)	Endocarpo (Castanha)	Amêndoa
Teor de óleo (%m/m) seco	9,8	69,9	--	58
Densidade a 25°C (g/cm ³)	0,9194	0,9256	--	0,9176
Composição (% m/m)	24,1	39,6	29	7,3
Ácido caprílico (%)	--	--	--	6,2
Ácido cáprico (%)	--	--	--	5,3
Ácido láurico (%)	--	--	--	43,6
Ácido mirístico (%)	--	--	--	8,5
Ácido palmítico (%)	24,6	18,7	--	5,3
Ácido esteárico (%)	5,1	2,8	--	2,4
Ácido palmitoleico (%)	6,2	4	--	--
Ácido oleico (%)	51,5	53,4	--	25,5
Ácido linoleico (%)	11,3	17,7	--	3,3
Ácido linolênico (%)	1,3	1,5	--	--
Cinzas (%)	2,8	6,5	1,1	5,1
Extrativos (%)	5,5	3	7,3	5,5
Proteína (%)	2,5	8,5	2	50,1
Celulose + Hemicelulose (%)	55,8	37,3	42,5	34,1

Os frutos oleaginosos da macaúba com teor de óleo na polpa na faixa de 50 - 60% em base seca e 20 - 25% em base úmida (frutos frescos) têm despertado grande interesse por sua capacidade de produção de óleo vegetal com produtividade entre 1.500 a 6.000 kg de óleo por hectare/ano, sendo considerada a segunda maior produtividade, após o óleo de palma (*Elaeis guineensis*) (Pimenta et al., 2012; Navarro-Díaz et al., 2014; Evaristo et al., 2016).

As outras partes obtidas após a extração do óleo da polpa (epicarpo, amêndoa e endocarpo) podem apresentar diferentes usos e potenciais de exploração, conforme apresentado na Figura 08.

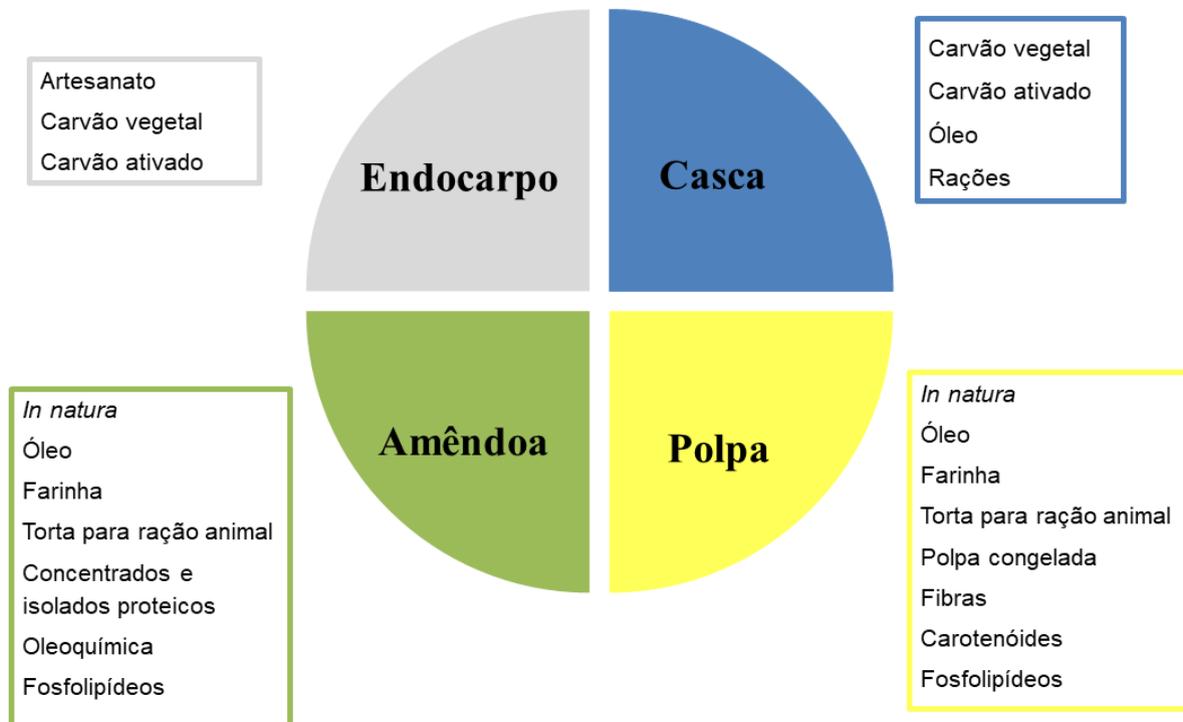


Figura 08- Uso de produtos e coprodutos da macaúba (Adaptado de EMBRAPA, 2012).

O estado de Minas Gerais possui grandes maciços da palmeira macaúba, onde são extraídos os frutos, entretanto de forma rudimentar. Analisando o grande potencial de exploração da oleaginosa, o governo do estado de Minas Gerais, instituiu a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas - Pró-Macaúba, através da Lei nº 19.485, de 13 de janeiro de 2011.

2.3. Peneira Molecular MCM-41

A Mobil Oil Corporation em 1992 anunciou a descoberta de uma nova peneira molecular constituída de sílica mesoporosa, denominada de família M41S, apresentando diâmetro de poros entre 20 a 100 Å e elevada área superficial, geralmente acima de $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sendo constituída por 3 classes de materiais: (i) MCM-41 com arranjo hexagonal e grupo de simetria espacial P6mm e simetria unidirecional de poros cilíndricos, (ii) MCM-48 possui formato cúbico com grupo de simetria espacial Ia3d, apresentando poros interconectados em sistema tridimensional e (iii) MCM-50 com aparência de uma lamela, mas sem grupo espacial de simetria, sendo composta por camadas de sílica na presença de camadas duplas de surfactante (Beck et al., 1992; Vartuli et al., 1994; Grun et al., 1999; Schwanke e Pergher, 2012). Na Figura 09 são apresentados os materiais pertencentes à família M41S.

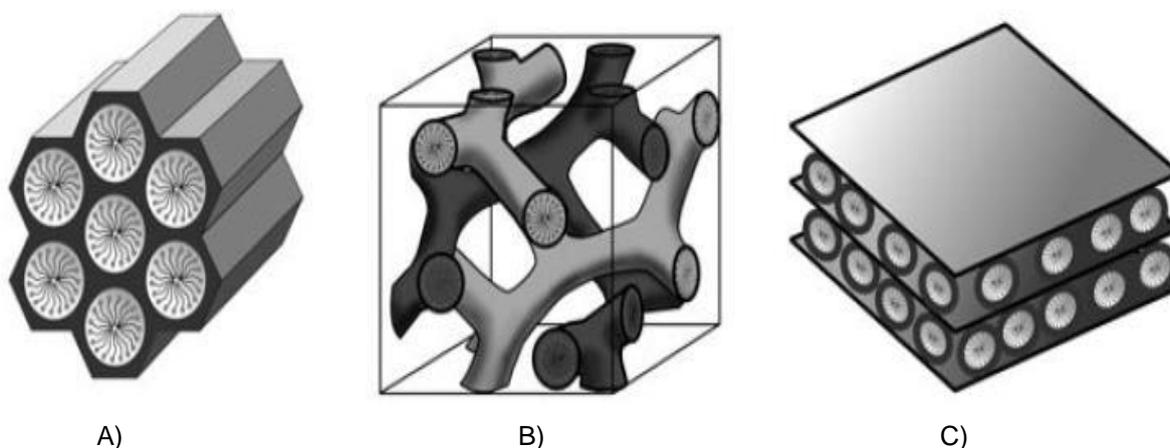


Figura 09 - Esquema representativo das estruturas dos materiais pertencentes à família M41S - (A) MCM-41, (B) MCM-48 e (C) MCM-50 (Hoffmann et al., 2006).

A síntese da MCM-41 é um procedimento, geralmente obtido por processo hidrotérmal, que necessita de quatro reagentes essenciais: (i) fonte de sílica, que será a unidade das paredes do material mesoporoso, (ii) agente mineralizante, que possui a função de mineralizar as matérias-primas de sílica em espécies solúveis, geralmente utiliza-se soluções de hidróxido de sódio e hidróxido de amônio (iii)

solvente e (iv) direcionador de estrutura, também denominado de surfactante, consistindo em moléculas anfílicas, ou seja, possuem a capacidade de interação dupla e de controle do tamanho do poro, sendo mais utilizados nas sínteses os íons quaternários de amônio (Schwanke e Pergher, 2012).

2.4. Adsorção

A adsorção pode ser definida como um método físico-químico de transferência de massa onde se analisa a capacidade de um sólido, denominado de adsorvente, concentrar componentes e substâncias de uma fase gasosa ou líquida, denominados adsorvatos, permitindo a separação seletiva de determinados componentes e substâncias (Ribeiro et al., 2001; Limusine et al., 2007).

Um dos principais fatores responsáveis para uma adsorção com alto grau de eficiência é a grande área superficial do material, que proporciona uma elevada concentração do adsorvato. Outros fatores que também podem afetar a adsorção são (Haghseresht et al., 2002):

- Adsorvente: natureza física da estrutura dos poros, densidade, teor de cinzas, grupos funcionais existentes e pH.
- Adsorvato: grupos funcionais existentes, polaridade, peso molecular, tamanho, hidrofobicidade e pH.
- Condições de adsorção: concentração do adsorvato, temperatura, pressão, grau de agitação, tempo de contato, relação adsorvente/adsorvato e presença de íons.

A adsorção pode ser classificada em física (fisissorção) e química (quimissorção) e de modo geral apresenta as seguintes características (Ruthven, 1984; Condon, 2006; Thommes et al., 2015): (i) na adsorção física a força de

interação do adsorvato/adsorvente é fraca, ocorrendo através de forças de Van der Waals (intermoleculares fracas) e interações eletrostáticas, pode ocorrer em multicamadas, não é específica e reversível e (ii) a adsorção química possui força de interação adsorvato/adsorvente relativamente forte, natureza covalente ou até iônica, ocorre em monocamadas, sendo específica e pode ser irreversível.

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, definidas como curvas obtidas a temperatura constante, construídas com base na observação do comportamento de um adsorvato (fase líquida ou gasosa) que passa através de um dado adsorvente (fase sólida), assim é possível obter informações sobre a afinidade do adsorvato com um adsorvente particular, como também a concentração de adsorvato (gás ou líquido na fase adsorvida) no adsorvente, em dada pressão e temperatura (Ozacar e Sengil, 2003; Limousin et al., 2007).

As principais isotermas utilizadas no estudo de adsorção são os modelos BET (Brunauer, Emmett, Teller), Langmuir e Freundlich (Brunauer et al., 1938; Foo e Hameed, 2010).

As isotermas BET de adsorção física de gases, apresentadas pelos diversos materiais adsorventes, podem ser agrupadas em 6 tipos distintos, que estão diretamente correlacionadas com as estruturas porosas presentes nos materiais, conforme Figura 10 (Sing et al., 1985; Thommes et al., 2015).

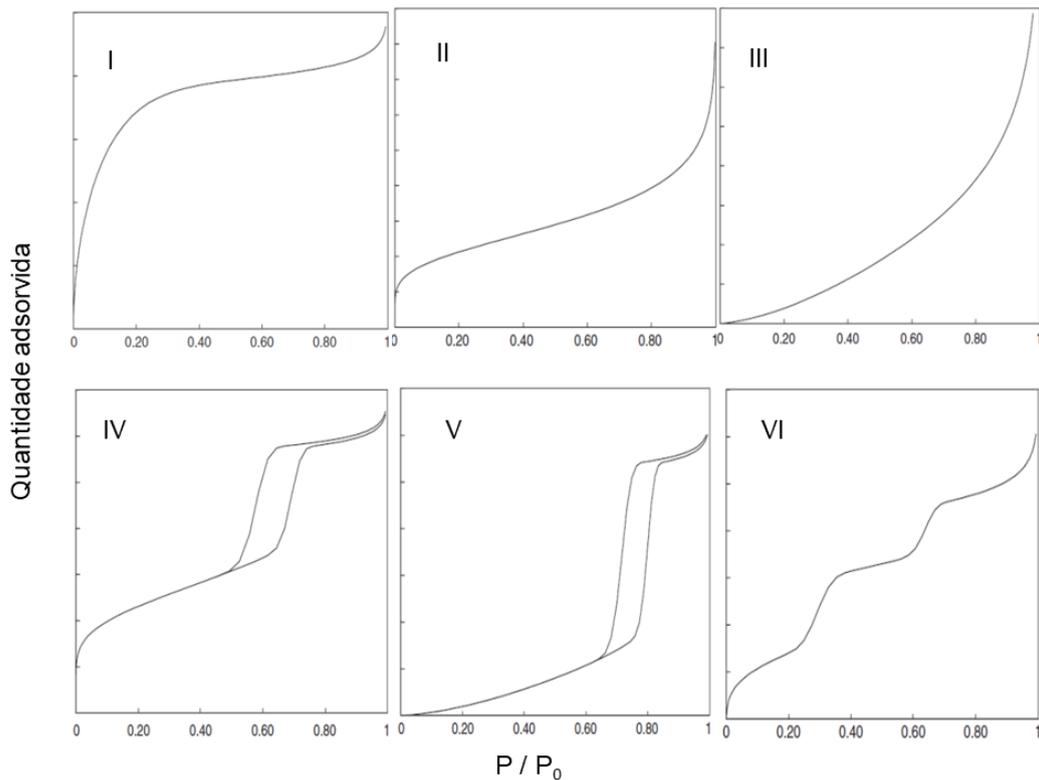


Figura 10 - Classificação e formas das isothermas de adsorção (Sing et al., 1985).

As isothermas podem ser interpretadas da seguinte forma (Sing et al., 1985; Condon, 2006; Thommes et al., 2015):

- Tipo I: isoterma de adsorvente que tem superfície externa relativamente pequena, que atinge um valor máximo de adsorção sem inflexões, sendo característica de materiais contendo estruturas microporosas.
- Tipo II: isoterma com duas inflexões representando uma adsorção que ocorre em monocamadas e multicamadas, sendo característica de materiais não porosos ou que apresentam poros no intervalo de mesoporos e/ou macroporos.
- Tipo III: isoterma que não apresenta ponto de inflexão, indicando que não há formação de monocamada identificável, a interação adsorvente/adsorvato é relativamente fraca e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos

locais mais favoráveis sobre a superfície. Estas isotermas de adsorção são características de sistemas poliméricos orgânicos e de sólidos macroporosos.

- Tipo IV: isoterma que se assemelha ao tipo II, mas ao contrário de adsorção em superfícies abertas em altas pressões relativas, a adsorção ocorre majoritariamente em mesoporos, possibilitando a ocorrência de histerese.
- Tipo V: isoterma considerada incomum e semelhante ao tipo III, a interação adsorvato/adsorvente é relativamente fraca. Entretanto a condensação capilar é acompanhada por histerese. São características de adsorventes mesoporosos e macroporosos.
- Tipo VI: isoterma incomum, a adsorção ocorre em uma superfície uniforme e não porosa. A adsorção dependerá do sistema e da temperatura. Cita-se como exemplo a adsorção de argônio ou criptônio em uma estrutura grafitizada.

A histerese ocorrida na adsorção física é geralmente associada ao fenômeno resultante da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido em estruturas mesoporosas, que estão localizadas na faixa de camadas múltiplas de isotermas de fisissorção, apresentando formas diferentes devido à possibilidade dos processos ocorrerem em poros de diferentes geometrias (Thommes et al., 2015). As isotermas também podem ser classificadas quanto ao tipo de formato das curvas que apresentam histerese, conforme a Figura 11.

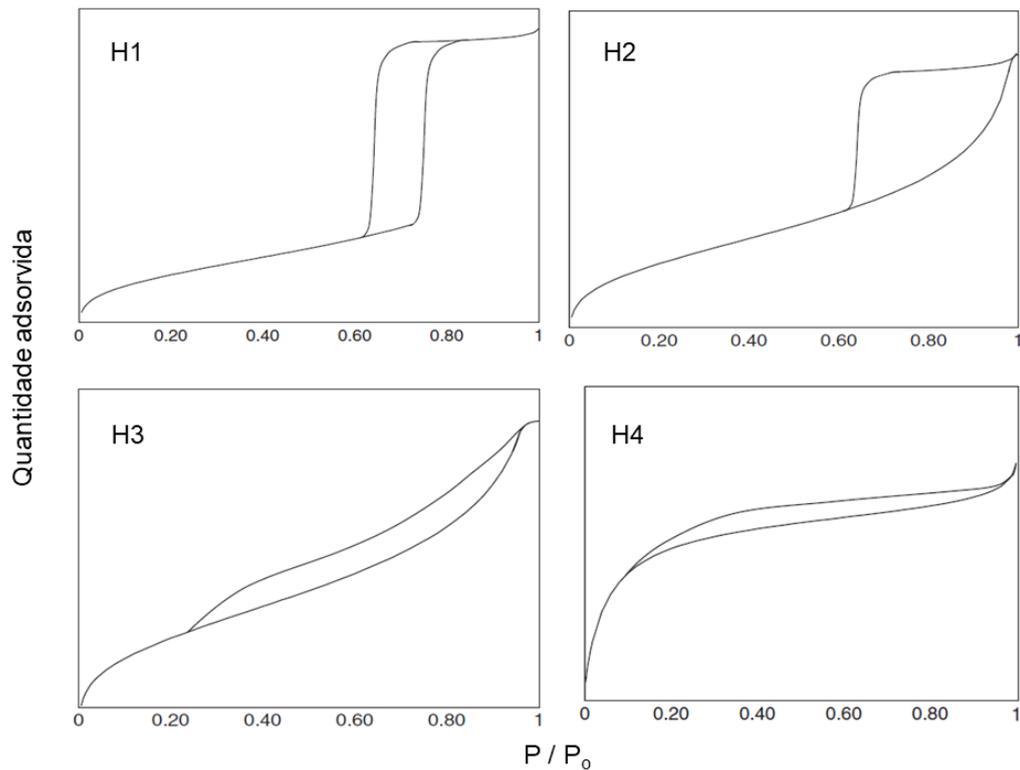


Figura 11 - Classificação das histereses e a relação com a forma dos poros (Sing et al., 1985).

Os diferentes tipos curvas com histerese apresentam as seguintes características (Sing et al., 1985; Condon, 2006; Thommes et al., 2015):

- H1: materiais que apresentam mesoporos distribuídos uniformemente com formato cilíndrico e/ou poliédrico.
- H2: materiais que apresentam estruturas mesoporosas complexas tipo fenda. As fendas são redes interligadas de poros de diferentes tamanhos, sendo principalmente formados por poros cilíndricos, abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular.
- H3: normalmente são atribuídos aos adsorventes contendo poros em forma de fenda, cones e/ou placas paralelas.

- H4: são frequentemente encontrados em cristais agregados de zeólitas mesoporosas e carvões ativados micro/mesoporosos. As suas estruturas porosas estão em forma de fenda, cujo raio do poro (r_p) é menor que 1,3 nm.

2.5. Remoção de Ureia

A ureia é considerada uma molécula chave na história da química moderna, quimicamente pura é um sólido incolor e inodoro de fórmula $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, pertencente ao grupo funcional amida, sendo uma base fraca, altamente solúvel e estável em água (Simka et al., 2009; Urbańczyk et al., 2016).

A elevada produção de ureia, principalmente nas indústrias de materiais, herbicidas, inseticidas, farmacêutica, cosméticos e fertilizantes, origina grandes quantidades de águas residuais contendo ureia, que podem causar grandes danos ao meio ambiente se descarregada diretamente sem tratamento (Lilong et al., 2013; Wang et al., 2013). No ambiente a ureia também é oriunda da urina excretada por pessoas e animais, embora tenha baixa ecotoxicidade, o impacto em longo prazo na natureza pode causar eutrofização e poluição das águas (Wang et al., 2013).

Existem diversos métodos de remoção de ureia, mas muitos ainda estão sendo desenvolvidos ou são muito novos, sendo diferenciados em termos de sua natureza físico-química e utilização de estrutura tecnológica, tais como hidrólise, decomposição em leito biológico, hidrólise enzimática, decomposição por agentes oxidantes fortes, decomposição catalítica e oxidação eletroquímica (Simka et al., 2009).

O método industrialmente mais utilizado para remover a ureia é baseado em hidrólise, que requer alta temperatura e alta pressão, além de equipamentos complexos (Wang et al., 2013).

A grande solubilidade da ureia em água (1080 g L^{-1} a 20°C) pode viabilizar sua remoção utilizando o método de adsorção (Lilong et al., 2013), associado ao adsorvente adequado, destacando-se potencialmente os carvões ativados, zeólitas, resinas de troca iônica e sílica (Urbańczyk et al., 2016).

Neste cenário, o carvão ativado por apresentar excelentes propriedades de adsorção (grande área superficial e estruturas de poros desenvolvidas), baixo custo de produção, fonte renovável e condições simples de processo, torna-se um material com potencial uso na adsorção da ureia (Mohammad-Khah e Ansari, 2009; Sharma, 2011; Kameda et al., 2017).

2.6. Óleos

Os óleos são substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana, constituídos principalmente por ácidos orgânicos, conhecidos como ácidos graxos (Moretto e Fett, 1988; Pousa, 2007).

Os ácidos graxos são estruturalmente constituídos por átomos de carbono ligado ao grupo carboxila ($-\text{COOH}$), sendo encontrados na natureza em número par de átomos de carbono, com poucas exceções, classificados como saturados e insaturados, sendo encontrados na forma não associada, denominados ácidos graxos livres, ou associados formando outras classes de compostos químicos, principalmente os triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos e fosfatídeos (Moretto e Fett, 1988).

A Figura 12 mostra a estrutura dos ácidos graxos livres, monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos.

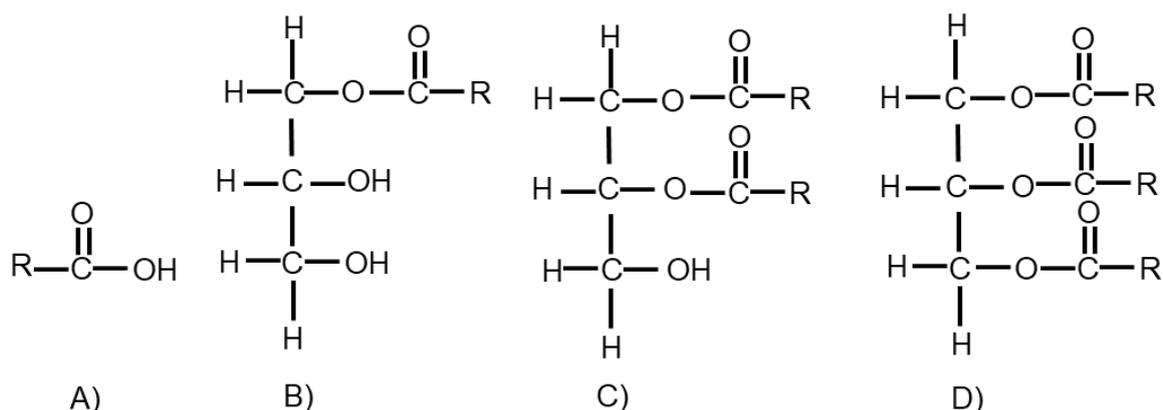


Figura 12 - (A) Ácido graxo livre, (B) Monoglicerídeo, (C) Diglicerídeo e (D) Triglicerídeo.

R - Cadeia carbônica saturada ou insaturada

No atual contexto mundial, o aumento da população e o desenvolvimento da sociedade vêm provocando elevada demanda por óleos vegetais, com potencial finalidade de suprir as necessidades das indústrias alimentícias, fármacos, cosméticos, produtos de limpeza e produção de biocombustíveis (Andrade et al., 2006).

Entretanto, a qualidade dos óleos obtidos das plantas oleaginosas, principalmente devido às condições de armazenamento, teor elevado de água, alta atividade enzimática e a possibilidade de hidrólise dos monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos, apresenta um elevado índice de acidez (Bhosle e Subramanian, 2005).

A presença de elevadas quantidades de ácidos graxos livres em óleos vegetais tem implicações importantes na qualidade do óleo para aplicação em diversos setores da indústria, destacando-se as indústrias de alimentação e produção de biocombustíveis (Cano et al., 2012).

2.7. Produção de Biodiesel Utilizando Óleos Vegetais Ácidos

A utilização de óleos vegetais brutos com elevada quantidade de ácidos graxos livres, tais como extraídos da macaúba (*Acrocomia aculeata*), pinhão-manso (*Jatropha curcas*) e palma (*Elaeis guineensis*) pode ser industrial e economicamente muito importante para a produção de biodiesel (Kuss et al., 2015). Portanto, o desenvolvimento de processos para a produção de biodiesel a partir dessas matérias-primas ácidas é de considerável interesse.

Uma das rotas para produzir biodiesel a partir de óleos vegetais ácidos consiste na combinação de uma etapa inicial de esterificação catalisada por ácido seguido por um processo de transesterificação (Chen et al., 2012; Yusoff et al., 2013). No entanto, este processo apresenta algumas desvantagens, tais como temperaturas mais elevadas, maior tempo de reação, etapas de lavagem e corrosão do equipamento durante a etapa de esterificação. Além disso, a esterificação incompleta pode levar à formação de sabão durante a transesterificação utilizando catalisadores básicos (Van Gerpen, 2005; Thanh et al., 2012).

A literatura também sugere obter biodiesel por um processo de hidrólise total do óleo ácido para converter os triglicerídeos em ácidos graxos livres, seguido por um processo de esterificação (Aguieiras et al., 2014; Machado et al., 2016), entretanto as condições de reação severas, como temperatura e pressão, são inconvenientes para este processo (Brinks et al., 2013; De Mello et al., 2017).

No processo industrial convencional de produção de biodiesel é utilizada a rota de transesterificação empregando catalisadores alcalinos homogêneos (hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, metóxido de sódio e metóxido de potássio) devido à rápida cinética e por serem economicamente mais viáveis (Helwani et al., 2009; Saqib et al., 2012). Entretanto, a presença em óleos vegetais de ácidos graxos livres em concentrações superiores a 2% dificulta a produção de

biodiesel, devido à reação dos catalisadores alcalinos com os ácidos graxos livres, formando sabões (sais de ácidos graxos) e emulsões estáveis (Sharma et al., 2008; Helwani et al., 2009; Perígolo et al., 2017). Logo, um processo prévio de desacidificação dos óleos vegetais ácidos é imprescindível para sua utilização no processo convencional de produção de biodiesel.

2.8. Desacidificação de Óleos Vegetais

A remoção de ácidos graxos livres (desacidificação) é uma etapa significativa do processo de purificação dos óleos vegetais, principalmente porque tem elevado impacto econômico no custo de produção (Rodrigues et al., 2007; Abd El-Salam et al., 2011). Atualmente os processos industriais mais utilizados na desacidificação de óleos vegetais são:

- Desacidificação física: consiste na remoção dos ácidos graxos livres por dessorção a vácuo com injeção direta de vapor d'água, baseando-se na diferença entre os pontos de ebulição dos ácidos graxos livres e dos triglicerídeos à pressão de operação, facilitando a remoção dos ácidos graxos (Hartman, 1971). Este processo não é aplicável a todos os óleos, pois as condições extremas de operação (alta temperatura e baixa pressão) ocasionam um impacto negativo na qualidade do óleo (Antoniassi et al., 1998).
- Desacidificação química: consiste na neutralização dos ácidos graxos livres através da adição de uma solução alcalina, geralmente hidróxido de sódio, que provoca uma série de reações, tais como a formação de sabão, degradação da cor, entre outras (O'Brien, 1998). Apresenta como principais desvantagens a possibilidade de perda de óleo neutro na "borra", elevado consumo de água na lavagem e em função do aquecimento e do tempo desse processo, o excesso de solução alcalina pode levar à saponificação do óleo neutro (Rezende, 2009; Pimenta et al., 2012).

Assim, os processos tradicionais de desacidificação de óleos vegetais (químico e físico) podem apresentar as seguintes desvantagens: uso de grandes quantidades de água, grandes perdas de óleo neutro, condições enérgicas de processo, custo operacional elevado, elevada quantidade de efluentes e perda de compostos nutracêuticos (Dunford e King, 2001; Kumar e Krishna, 2014).

Neste contexto, abordagens alternativas de processos de desacidificação de óleos vegetais estão sendo estudadas, no intuito de minimizar as desvantagens ocorridas utilizando os processos tradicionais, destacando-se os processos biológicos, por refino em micelas, re-esterificação química e enzimática, filtração por membranas, fluido supercrítico e extração líquido-líquido (Bhosle e Subramanian, 2005; Rodrigues et al., 2007; Abd El-Salam et al., 2011). Contudo, estudos adicionais sobre essas novas abordagens são necessários, incluindo uma avaliação econômica e de viabilidade para substituir com êxito as tecnologias tradicionais existentes (Bhosle e Subramanian, 2005).

Alternativamente aos métodos de desacidificação de óleos vegetais expostos, cita-se o processo de remoção dos ácidos graxos livres (presentes nos óleos vegetais) utilizando carvões ativados (Ribeiro et al., 2001), pois estes adsorventes apresentam grandes áreas superficiais, elevadas porosidades, possibilidade de inserção de sítios ativos (funcionalização) e por funcionarem como excelentes suportes na formação de compósitos, possibilitando assim diversas aplicações, principalmente em processos de remoção em meio líquido (Chingombe et al., 2005; Yin et al., 2007; Wan Isahak et al., 2013).

2.8.1. Adsorção de Ácidos Graxos Utilizando Carvões Ativados

A literatura relata que a adsorção dos ácidos graxos livres em carvões ativados depende de vários fatores, tais como viscosidade e pH do meio; temperatura e tempo de contato dos ensaios; solubilidade, massa molecular e

polaridade dos ácidos graxos livres; teor de cinzas e granulometria dos carvões ativados (Chudoba et al., 1978; Vadi e Ghaseminejhad, 2011).

As características físico-químicas dos carvões ativos também influenciam diretamente na adsorção dos ácidos graxos livres, tais como presença de grupos funcionais que apresentarem afinidade com os ácidos graxos livres, volume e estrutura de poros (El-Sayed e Bandosz, 2004). A orientação dos ácidos graxos livres (paralela ou perpendicular à superfície do carvão ativado), durante o processo de adsorção, também pode alterar consideravelmente o número de moléculas adsorvidas (El-Sayed e Bandosz, 2004).

A literatura apresenta poucos trabalhos que aplicam carvões ativados na adsorção de ácidos graxos livres, principalmente de ácidos graxos de cadeia longa. Os trabalhos encontrados durante esta pesquisa estão direcionados à adsorção de ácidos graxos livres preparados previamente em meio à mistura aquosa ou em hexano, como constam em alguns estudos descritos abaixo:

Parkash (1974) analisou o potencial de adsorção dos ácidos graxos livres butírico, valérico e capríco, em meio aquoso, em quatro tipos de carvões ativados, sendo um carvão ativado comercial Darco e os outros três obtidos do endocarpo de coco e ativado com H₂O, em condições distintas. Os melhores resultados obtidos foram para o carvão ativado do endocarpo de coco, ativado com H₂O, que apresentou capacidades de adsorção de ácido butírico, valérico e capríco de 362; 460 e 560 mg por grama de carvão ativado, respectivamente.

Taspinar e Ozgul-Yucel (2008) estudaram a adsorção de ácido oleico, previamente misturado em hexano, utilizando carvão ativado comercial (Sigma Co). O melhor resultado indicou eficiência de remoção de 76 mg de ácido oleico por grama de carvão ativado.

El-Sayed e Bandosz (2004) analisaram o potencial de dois carvões ativados comerciais, sendo um de origem betuminosa (BPL-Calgon) e outro de madeira

(BAX-1500 - ativado com ácido fosfórico) na remoção do ácido valérico, em meio aquoso. O melhor resultado obtido foi a remoção de 500 mg de ácido valérico por grama de carvão ativado.

2.9. Nanopartículas

O desenvolvimento da sociedade implica em demanda por novas tecnologias para a fabricação, manipulação e caracterização das propriedades físicas e químicas dos materiais, neste cenário, o foco de pesquisa está na nanotecnologia.

A nanotecnologia permite criar materiais otimizados em escala nanométrica, devido principalmente às características físico-químicas das nanopartículas (Ghaedi et al., 2014). As nanopartículas são partículas que apresentam dimensões na faixa de nanômetros e em geral exibem melhores propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas e químicas, tais como: transparência, hidrofobicidade, fotoluminescência, tenacidade, dureza, reatividade química, mobilidade, entre outras; distintas de partículas maiores e de superfícies macroscópicas (Uskokovic, 2007; Lines, 2008).

As propriedades das nanopartículas podem ser ajustadas pelo controle do seu tamanho e da sua morfologia, tornando a utilização da nanotecnologia uma excelente alternativa para inúmeras aplicações em diversas áreas (Mamalis, 2007).

A elevada área superficial das nanopartículas, associada às propriedades intrínsecas dos seus átomos constituintes e às condições do processo de síntese podem proporcionar a obtenção de nanomateriais inorgânicos, como óxidos e hidróxidos, com excelentes propriedades de remoção de metais e substâncias orgânicas (Quina, 2004; Ghaedi et al., 2014; Mirghiasi et al., 2014).

2.9.1. Nanopartículas de Hidróxido de Cálcio [Ca(OH)₂NPs]

O hidróxido de cálcio nanoparticulado é um sólido inorgânico cuja fórmula Ca(OH)₂ apresenta uma estrutura cristalina, com morfologia hexagonal, conforme imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura apresentadas na Figura 13 (Darroudi et al., 2016).

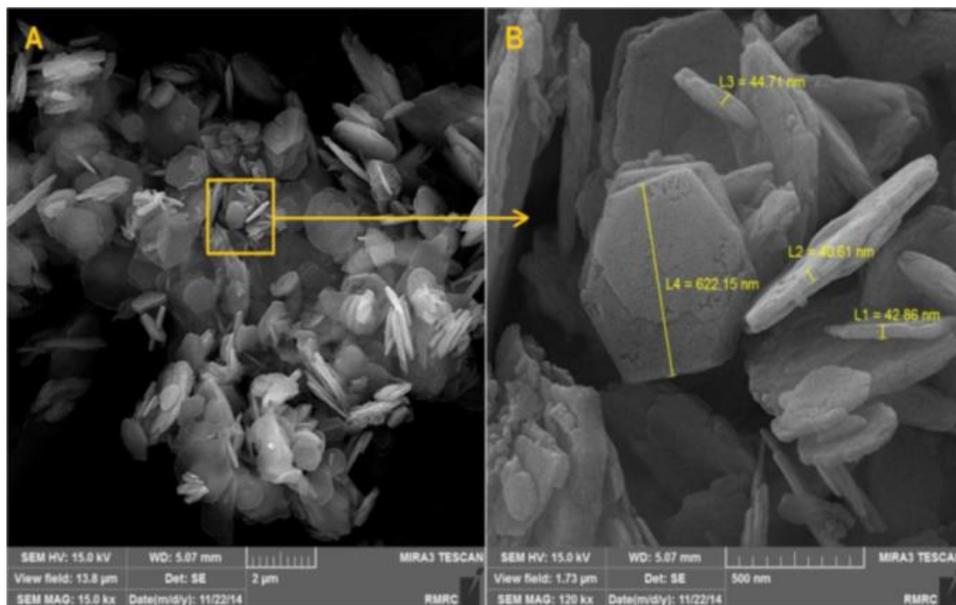


Figura 13 - Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura das Ca(OH)₂NPs (Darroudi et al., 2016).

Atualmente vários estudos têm relatado que as Ca(OH)₂NPs possuem aplicações diversas, tais como: adsorção de N₂O₄ (Du et al., 2012), grande capacidade de sequestro de CO₂ (Asikin-Mijan et al., 2015), recuperação e conservação de patrimônios culturais (Baglioni et al., 2014; Taglieri et al., 2014), desacidificação de papéis (Stefanis e Panayiotou, 2008) e na produção de embalagens ativas (Pedro et al., 2012). A aplicação direta das nanopartículas de hidróxido de cálcio na restauração de quadros é ilustrada na Figura 14.

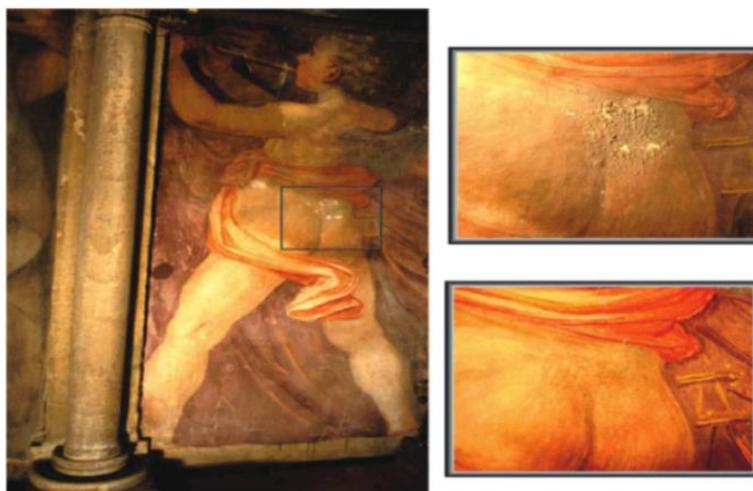


Figura 14 - Restauração de quadros utilizando $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ (Ambrosi et al., 2001).

A reação envolvida no processo de captação do CO_2 é simples, consistindo na reação direta das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ com o CO_2 presente no ambiente, formando carbonato de cálcio, conforme a equação 04.



Giorgi et al. (2009) comprovaram que o contato dos tubos de chumbo com a madeira, presente na estrutura de órgãos históricos antigos, proporciona o aumento da taxa de corrosão devido ao fato da madeira liberar lentamente vapores de gases de ácido acético. Assim esses autores propuseram como alternativa para inibir a corrosão o emprego das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, que funcionaram como camadas protetoras na superfície da madeira e consequente desacidificação ao reagir fortemente com o ácido acético liberado, de acordo com reação química apresentada na equação 05.



As $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ podem ser sintetizadas por vários métodos, tais como sonoquímica, sol-gel, precipitação, microemulsões entre outros, entretanto, por serem termodinamicamente instáveis em solução, necessitam imprescindivelmente durante a síntese da utilização de estabilizadores (polímeros, biopolímeros, surfactantes, líquidos iônicos, entre outros), minimizando assim o processo de

coalescência (Mirghiasi et al, 2014). Outro fator importante que pode influenciar na aglomeração e estabilidade das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ consiste na temperatura de reação, em geral, as temperaturas baixas facilitam a formação de cristais fundidos (agregados) com partículas pseudo-hexagonais, ao contrário, quando a temperatura excede 70°C , as nanopartículas são de tamanhos menores e apresentam formas hexagonais bem definidas (Madrid e Lanzón, 2017).

Desta forma, as características intrínsecas das nanopartículas de hidróxido de cálcio e a sua grande capacidade para reagir com a hidroxila do grupo funcional carboxila ($-\text{COOH}$) (Giorgi et al., 2009), torna-se uma alternativa promissora para o processo de desacidificação de óleos vegetais com elevado teor de acidez, pois os estudos utilizando nanopartículas no intuito de remover ácidos graxos livres de óleos vegetais são poucos e apresentam algumas limitações, conforme apresentado a seguir.

Estudos indicaram a utilização de nanopartículas de óxido de ferro ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$) para desacidificação de óleos vegetais, entretanto seria viável apenas para óleos vegetais com baixo teor de acidez, devido ao baixo teor de ácidos graxos livres adsorvidos, sendo obtidos valores inferiores a 100 mg de ácidos graxos livres por grama de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NPs}$ (Cano et al., 2012; Masae, 2015).

2.10. Nanopartículas Suportadas em Matrizes de MCM-41 ou Carvões Ativadas

A necessidade de obtenção de novos materiais com propriedades distintas leva à elaboração de novos materiais denominados compósitos, que são definidos como materiais multifásicos que apresentam uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem, produzindo a melhor combinação de suas propriedades (Callister e Rethwisch, 2012).

O compósito quando formado por duas fases possui uma fase matriz contínua que envolve a outra fase, denominada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são determinadas de acordo com as características das fases constituintes, quantidades relativas e geometria da fase dispersa (forma das partículas, tamanho, distribuição e orientação) (Callister e Rethwisch, 2012).

Os removeventes modificados são materiais utilizados em diversas aplicações, destacando-se os nanocompósitos constituídos pelas matrizes de MCM-41 ou carvões ativados e pela fase dispersa de nanopartículas, relatados na literatura como materiais com capacidades melhoradas de eficiências de remoções, sendo resumidamente apresentados alguns trabalhos e aplicações:

Cara et al. (2017) sintetizaram o nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NPs/MCM-41}$ para remoção do gás H_2S . As nanopartículas de óxido de ferro dispersadas na matriz porosa de MCM-41 indicaram, como melhor resultado, a eficiência de remoção de 38 mg de H_2S por grama de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NPs/MCM-41}$.

Vitela-Rodriguez e Rangel-Mendez (2013) produziram o nanocompósito de nanopartículas de hidróxido/óxido de ferro/carvão ativado para aumentar a eficiência na remoção de arsênio. O nanocompósito apresentou como melhor resultado a remoção de arsênio de 1250 $\mu\text{g/g}$ de nanocompósito.

Xião et al. (2015) analisaram o potencial do compósito NiO/MCM-41 na remoção do corante azul de metileno. Os resultados obtidos mostraram ser possível remover até 24 mg de azul de metileno por grama de NiO/MCM-41 .

Ghaedi et al. (2014) obtiveram o nanocompósito de nanopartículas de $\text{NiS/carvão ativado}$ (NiSNPs/CA) para remoção simultânea de safranina (corante) e azul de metileno. O nanocompósito apresentou como melhor resultado a eficiência de remoção de safranina/azul de metileno de 52 mg/g NiSNPs/CA .

Parida et al. (2012) estudaram a capacidade do compósito $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ remover o íon Cr (VI) . Utilizando 20% de TiO_2 suportado na MCM-41 foi possível remover até 2,3 mmol de Cr (VI) por grama de $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$.

Kaur et al. (2015) prepararam o nanocompósito de nanopartículas de ferrita de magnésio/carvão ativado ($\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{NPs/CA}$) para remoção de cromo (VI). O nanocompósito mostrou eficiência de remoção de cromo (VI) de 500 mg/g $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{NPs/CA}$, comparativamente a 333 mg/g $\text{MgFe}_2\text{O}_4\text{NPs}$.

Neste contexto, a possibilidade de suportar as nanopartículas de hidróxido de cálcio em uma matriz de MCM-41 ou carvão ativado (obtido do endocarpo do fruto de macaúba) pode ser interessante alternativa para melhorar o processo de desacidificação de óleos vegetais, pois as $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ podem apresentar uma maior efetividade na área de contato durante os ensaios de remoção dos ácidos graxos livres quando suportadas nas matrizes porosas de MCM-41 ou carvão ativado, comparativamente à utilização direta das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ como removedor.

CAPÍTULO 03

Objetivos

3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo geral a obtenção de carvão ativado a partir do endocarpo do fruto de macaúba (CA) e síntese de compósitos à base de nanopartículas de hidróxido de cálcio suportadas em matrizes porosas de MCM-41 ou CA, visando potenciais aplicações na remoção de ureia em meio aquoso e desacidificação de óleos vegetais.

3.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Produzir e caracterizar carvões ativados do endocarpo de macaúba (CAs) utilizando como agente ativante o gás CO₂. Estudar o efeito da temperatura e do tempo de residência no processo de ativação.
- Analisar a capacidade dos CAs produzidos na adsorção de ureia e ácido oleico.
- Sintetizar e caracterizar nanopartículas de hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂NPs].
- Sintetizar e caracterizar os compósitos constituídos pelas Ca(OH)₂NPs suportadas nas matrizes porosas de CA [Ca(OH)₂NPs/CA] e peneira molecular MCM-41 [Ca(OH)₂NPs/MCM-41].
- Realizar ensaios de remoção de ácido oleico (AO), presente em mistura com óleo de soja (OS), utilizando os reagentes Ca(OH)₂ comercial, Ca(OH)₂NPs, Ca(OH)₂NPs/CA e Ca(OH)₂NPs/MCM-41.
- Produzir biodiesel através da transesterificação via catálise básica homogênea, a partir de misturas de AO/OS desacidificadas utilizando Ca(OH)₂NPs/CA.

CAPÍTULO 04

Parte Experimental Geral

4.1. Reagentes e Solventes

Os seguintes reagentes e solventes foram utilizados nas diversas etapas do desenvolvimento deste trabalho: acetona com 99,5% de pureza - Synth; ácido oleico - Synth; biftalato de potássio com 99,5% de pureza - VETEC Química Ltda; cloreto de cálcio dihidratado com 99,0% de pureza - VETEC Química Ltda; etanol absoluto com 99,5% de pureza - Synth; etanol com 95,0% de pureza - Synth; etilenoglicol com 99,0% de pureza - ACROS; hidróxido de cálcio com 96,0% de pureza - VETEC Química Ltda; hidróxido de sódio com 98,0% de pureza - Synth; óleo de soja refinado comercial - Fabricante ABC, carvão ativado comercial W610 - Fabricante Alphacarbo e ureia com 99,0% de pureza - Synth.

4.2. Metodologias e Caracterizações Gerais

4.2.1. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG (GRUTAM) utilizando o equipamento modelo DTG-60H da Shimadzu, em atmosfera dinâmica de N₂ ou CO₂, fluxo de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, iniciando a temperatura ambiente até 1000°C, cadinho de alumina e massa de aproximadamente 5,0 mg.

4.2.2. Determinação dos Teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

Os ensaios de CHN foram realizados no Laboratório de Análise Elementar do Departamento de Química da UFMG utilizando o equipamento da marca *Perkin Elmer*, modelo 2400.

4.2.3. Composição Química

Os ensaios de análise de composição química do endocarpo de macaúba foram realizados no Laboratório de Celulose e Papel do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa. Os principais constituintes da madeira como lignina, celulose e hemicelulose foram quantificados. A determinação do conteúdo de ácidos urônicos foi realizada segundo Scott (1979), com adaptações. As ligninas insolúvel e solúvel foram medidas de acordo com o método TAPPI 222 e Klason, respectivamente. As análises dos carboidratos foram determinadas de acordo com a norma SCAN-71:09.

4.2.4. Determinação da Área Superficial Específica e Porosidade

A área superficial, volume e distribuição de poros das amostras foram obtidas através de um equipamento de adsorção de gás, marca Quantachrome, modelo Autosorb iQ, pertencente ao Laboratório de Química Ambiental e Novos Materiais do Departamento de Química da UFMG. Antes de realizar os ensaios de adsorção, as amostras passaram por um processo de desgaseificação a 473 K, sob vácuo por 5 h. Posteriormente os ensaios de adsorção foram realizados empregando como adsorvato o N₂ a 77 K. As isotermas obtidas foram analisadas pelo método BET (Brunauer, Emmelt e Teller) para determinar a área superficial específica (S_{BET}), pelo método NLDFT (Nonlocal Density Functional Theory) para o cálculo de distribuição e tamanho médio dos poros (D_{med}) (Ravikovitch et al., 1998), pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) para o cálculo da distribuição e volume de mesoporos (V_{mes}), pelo método HK (Horvath-Kawazoe) para a determinação do volume dos microporos (V_{mic}) e o volume total de poros (V_{tot}) calculado à pressão relativa de 0,98 P/P₀.

4.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura de Feixe de Íons Focalizados - Energia Dispersiva de Raios-X - MEV-FIB/EDS

O sistema MEV-FIB/EDS consiste em um sistema de alta resolução composto por dois diferentes dispositivos de análise que geram um feixe de íons e o MEV que gera um feixe de elétrons. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG) utilizando o equipamento da marca Quanta FEG 3D FEI, com detector de energia dispersiva de raios-X, constituído de microscópio dual com feixe iônico e eletrônico, com canhão de elétrons de emissão por efeito de campo, com resolução 0,8 nm para o feixe eletrônico e de 10 nm para o feixe iônico, distância focal de 3 mm a 99 mm, aumento entre 24 a 800.000 vezes em alto e baixo vácuo. As amostras foram depositadas sobre placas de silício e metalizadas com um filme de ouro de 10 nm de espessura.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG (CM-UFMG) em um microscópio eletrônico Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI - 200 kV. As amostras foram dispersas em etanol absoluto e depositadas sobre uma placa de Cu para a realização das análises.

4.2.7. Potencial Zeta

A análise do potencial zeta fornece informações sobre a carga superficial e a estabilidade das nanopartículas. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Encapsulamento Molecular e Biomateriais do Departamento de Química da UFMG. Para a análise fez-se uma suspensão do material analisado, em etanol absoluto, com concentração de 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo a dispersão realizada durante 3 min em banho de ultrassom. Posteriormente uma alíquota de 1,0 mL foi retirada para as medidas em um aparelho Zetasizer 3000 (M/S Malvern Instruments) com feixe

monocromático de laser He-Ne de 10 mW e comprimento de onda de 632,4 nm. O resultado foi tratado utilizando o software Zetasizer versão 6.20 da Malvern.

4.2.8. Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Fluorescência e Difração de Raios-X do Departamento de Química da UFMG. O difratômetro usado neste experimento foi um aparelho Shimadzu, Modelo XRD -7000 X-Ray Diffractometer, utilizando método em pó, radiação K_{α} do Cobre ($\lambda = 1,541837 \text{ \AA}$), varredura de 10 a 70° e velocidade de 4° min⁻¹.

As fases presentes nos materiais analisados foram identificadas utilizando o software *Crystallografica Search Match* e os arquivos de fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.2.9. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

As análises de espectroscopia de absorção na região do Infravermelho foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química (GRUTAM) da UFMG, utilizando espectrômetro da Bruker modelo Alpha, na região de varredura entre 4000 a 400 cm⁻¹ e emprego de pastilhas de KBr.

4.2.10. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

Os teores de ésteres metílicos foram quantificados pela técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H, sendo realizada no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR), do Departamento de Química da UFMG, utilizando um espectrômetro Bruker, modelo AC-200 (CAQUI-310 IQSC), e como solventes o CDCl₃ e TMS (tetrametilsilano). Os parâmetros

utilizados foram largura espectral 2604 Hz, tempo de repetição 3,14 s, duração de pulso 5 μ s (62,5°) e número de varreduras 64.

4.2.11. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis

As análises UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-2550 Shimadzu (500-200 nm), com cubetas de quartzo e caminho óptico de 1 cm. Os perfis espectros UV-Vis foram obtidos no Laboratório de Tecnologias Ambientais - GRUTAM, do Departamento de Química da UFMG.

4.2.12. Titulação Potenciométrica

Os ensaios de titulação potenciométrica foram realizados no intuito de determinar e quantificar os grupos ácidos presentes nas amostras, conforme metodologia descrita por Alves et al. (2016), sendo os ensaios realizados no Departamento de Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus Diamantina. As curvas de titulação foram realizadas a 25°C em um titulador automático SCHOTT (Titroline 7000) com eletrodo de pH acoplado N6280 (SCHOTT), sob atmosfera de nitrogênio. Uma solução de NaOH (0,0246 mol L⁻¹) livre de CO₂ foi utilizada como titulante. Esta solução foi preparada através da diluição de uma solução de NaOH 15 mol L⁻¹ em água previamente fervida por 30 minutos. Para manter a atividade dos íons H⁺ constante, durante o experimento, a força iônica do NaOH e HCl foram ajustadas para 0,10 mol L⁻¹ utilizando uma dissolução de cloreto de sódio.

CAPÍTULO 05

**Produção, Caracterização de Carvão
Ativado do Endocarpo de Macaúba e
Ensaio de Adsorção de Ureia**

5.1. Parte Experimental

5.1.1. Considerações Iniciais

As metodologias, caracterizações e ensaios de adsorção de ureia, realizadas neste capítulo, são apresentados nos seguintes tópicos:

- **Endocarpo de macaúba (material precursor):** (i) origem e separação das partes, (ii) fragmentação, (iii) análise CHN, (iv) espectroscopia dispersiva por energia de raios-X, (v) caracterização da composição química e (vi) microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados.

- **Preparação e caracterização do carvão ativado do endocarpo de macaúba:** (i) pirólise do precursor, (ii) rendimento da pirólise, (iii) análise termogravimétrica em atmosfera de CO₂, (iv) ativação física com o gás CO₂, (v) *burn-off*, (vi) rendimento do carvão ativado, (vii) difração de raios-X (viii) espectroscopia de absorção na região do infravermelho (ix) área superficial específica (BET) e porosidade, (x) análise CHN, (xi) microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados, (xii) potencial zeta e (xiii) titulação potenciométrica.

- **Caracterização do carvão ativado comercial W610:** área superficial específica (BET) e porosidade.

- **Ensaio de adsorção de ureia:** endocarpo de macaúba pirolisado em N₂ e carvões ativados do endocarpo de macaúba.

5.1.2. Produção de Carvão Ativado do Endocarpo de Macaúba

5.1.2.1. Origem do Fruto de Macaúba e Separação de suas Partes

Os frutos da palmeira macaúba foram coletados em diversas regiões do estado de Minas Gerais, principalmente nos municípios de Belo Horizonte (Campus UFMG) e Taquaraçu de Minas. Os frutos foram coletados e as suas partes separadas de acordo com a metodologia desenvolvida pelo Grupo de Pesquisa da Macaúba do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

5.1.2.2. Fragmentação e Separação Granulométrica do Endocarpo de Macaúba

A fragmentação do endocarpo de macaúba foi realizada no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, utilizando moinho de panela (Figura 15).



Figura 15 - Moinho de panela e suas partes.

Após a fragmentação, a separação granulométrica foi realizada empregando as peneiras de separação granulométricas com diâmetros inferiores a 1,19 mm (mesh 16), entre 1,19 e 2,00 mm (mesh 10), entre 2,00 e 4,80 (mesh 4) mm e acima

de 4,80 mm; disponíveis no Laboratório de Processos e Produtos da Macaúba do Departamento de Engenharia Química da UFMG.

5.1.2.3. Pirólise do Precursor (Endocarpo)

O endocarpo de macaúba, com granulometria inferior a 1,19 mm, foi levado à estufa a 105°C por 24 h para remoção de possível umidade adsorvida. Posteriormente, 06 amostras de 15,0 g do precursor foram acondicionadas em forno tubular (Figura 16), sob atmosfera dinâmica de N₂ (fluxo de 50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, iniciando a temperatura ambiente até 700°C e tempo de residência de 2 h. Utilizou-se um béquer com água acoplado a saída do tubo de quartzo para condensar a grande quantidade de alcatrão liberada durante a pirólise.

As 06 amostras de material pirolisado (M_p) foram transformadas em apenas um lote de material carbonoso, identificado como C7002h.



Figura 16 - Forno Tubular SANCHIS, potência de 1,8 KW.

O rendimento gravimétrico do precursor pirolisado (R_p) foi calculado a partir da massa inserida no forno tubular (M_s) e a massa obtida após a pirólise (M_p). O rendimento foi determinado conforme a equação 06.

$$\% R_p = (M_p/M_s) \times 100$$

Eq. 06

5.1.2.4. Ativação do Precursor com o Gás CO₂

Pesou-se 1,0 g (triplicata) do precursor, previamente pirolisado (C7002h), em seguida foi acondicionado no forno tubular (Figura 14), em atmosfera oxidante de CO₂ (fluxo de 50 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, iniciando a temperatura ambiente até diferentes temperaturas finais (700, 800, 825 e 850°C) e diferentes tempos de residências (1, 2, 3 e 4 h).

Os carvões ativados foram identificadas como CA_xy, sendo x a variável temperatura e y tempo de ativação (amostras CA7001h, CA7002h, CA8001h, CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h, CA8253h, CA8501h e CA8502h).

O percentual de perda de massa do precursor devido ao processo de ativação é denominado *burn-off* (Demiral et al., 2011), sendo calculado a partir da massa do precursor, previamente pirolisada em N₂, inserida no forno tubular e a massa obtida após ativação com CO₂ (M_a). O cálculo foi realizado segundo a equação 07.

$$\% \textit{burn-off} = [(M_p - M_a)/(M_p)] \times 100$$

Eq. 07

O rendimento do processo de ativação (R_a) foi calculado pela equação 08.

$$\% R_a = 100 \% - \% \textit{burn-off}$$

Eq. 08

5.1.3. Ensaios de Adsorção de Ureia

Em um primeiro momento, os adsorventes C7002h, CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h, CA8253h foram tratados com HCl 36,0% e NaOH 1,0 mol L⁻¹ para remover possíveis materiais orgânicos depositados. Após adição de ácido e

base, os adsorventes foram lavados com água destilada até que o pH voltasse para neutralidade, posteriormente foram secos a 110°C por 12 h.

Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando 4 mL de solução de ureia, na concentração de 2 g L⁻¹ e massas de 80 mg dos adsorventes C7002h, CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h e CA8253h. A mistura foi agitada a 300 rpm durante 24 h em temperatura ambiente e centrifugada. A concentração da solução de ureia foi acompanhada por medidas de absorção na região do UV-Vis, em comprimento de onda máximo de absorção de 200 nm (Cheah et al., 2016; Ooi et al., 2017), sendo preliminarmente desenvolvida uma curva de calibração para uma série de soluções de ureia com concentrações conhecidas.

A quantidade de ureia adsorvida por grama de adsorvente foi calculada conforme equação 09 (Ganesapillai e Simha, 2015; Cheah et al., 2016).

$$q = [(C_i - C_f) \times V]/m \quad \text{Eq. 09}$$

Onde: q é a quantidade de ureia adsorvida (mg g⁻¹), C_i é a concentração inicial de solução de ureia (mg L⁻¹), C_f é a concentração final de solução de ureia (mg L⁻¹), V é o volume de solução de ureia (L) e m é a massa de adsorvente (g).

5.2. Resultados e Discussões

5.2.1. Caracterização do Endocarpo de Macaúba

5.2.1.1. Análise CHN e Teor de Metais

Os resultados da análise elementar do endocarpo de macaúba são apresentados na Tabela 03.

Tabela 03: Análise elementar do endocarpo de macaúba (*in natura*).

Elemento	Composição / % massa
C	49,1 ± 0,2
H	5,7 ± 0,1
N	0,4 ± 0,1

Os dados apresentados na Tabela 03 indicam que o endocarpo de macaúba (*in natura*) apresenta elevado teor de carbono (49,1%), o principal requisito na escolha da matéria-prima, tornando assim potencial fonte renovável na obtenção de carvões ativados. Evidencia-se também que o endocarpo possui baixo teor de nitrogênio (0,4%) e hidrogênio (5,7%).

Na Figura 17 é apresentado o espectro de energia dispersiva de raios-X do endocarpo de macaúba (*in natura*).

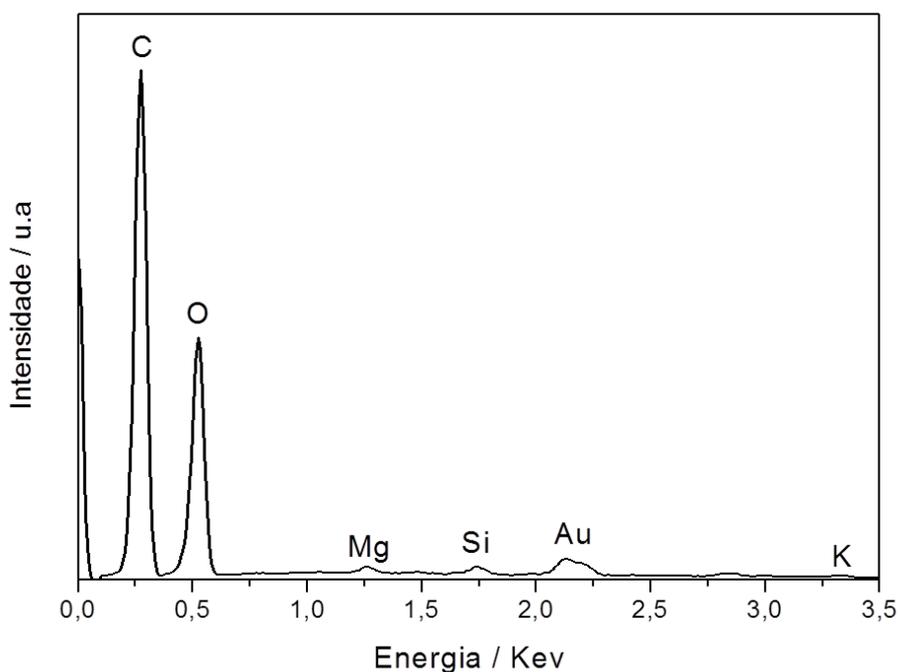


Figura 17 - Espectro de energia dispersiva de raios-X do endocarpo de macaúba (*in natura*).

A análise do espectro de EDS indicou que o endocarpo de macaúba (*in natura*) apresenta teores em massa de 47,9% de carbono, 44,9% de oxigênio e

também os elementos metálicos silício (0,6%), potássio (0,2%) e magnésio (0,7%), conforme Figura 17. O elemento ouro cujo sinal foi encontrado no espectro EDS se refere ao material utilizado para metalizar a amostra.

5.2.1.2. Composição Química

Na Tabela 04 estão identificados e quantificados os principais constituintes do endocarpo de macaúba (*in natura*).

Tabela 04: Composição química do endocarpo de macaúba (*in natura*).

Parâmetro	Composição / % massa
Glicanas	16,2 ± 2,1
Xilanas	19,0 ± 0,3
Mananas	0,4 ± 0,0
Galactanas	0,3 ± 0,0
Arabinanas	0,1 ± 0,0
Ácidos urônicos	2,8 ± 0,5
Acetil	2,4 ± 0,2
Lignina insolúvel	39,1 ± 0,3
Lignina solúvel	1,4 ± 0,0
Lignina total	40,5 ± 0,3
Hemicelulose	25,0 ± 1,0
Carboidratos totais	41,2 ± 1,1

Conforme Tabela 04, o endocarpo de macaúba é constituído de 40,5% de lignina (lignina solúvel e insolúvel), 25,0% de hemicelulose (xilanas, galactanas, mananas, arabianas, ácidos urônicos e acetil) e por 16,2% de celulose, expresso de acordo com o percentual de glicanas presentes na amostra. Os extrativos e as cinzas constituem o restante da composição química. Os extrativos englobam diversos compostos químicos, tais como resinas, fenóis, ceras, pigmentos coloridos, taninos, proteínas, ácidos graxos, esteróis, entre outros; já as cinzas, ou porção inorgânica, são quantificadas pelos elementos metálicos silício, potássio e magnésio, conforme determinado anteriormente na Figura 17.

O material precursor adequado para produção de carvão ativado deve apresentar, entre outros fatores, alta densidade, pois durante o processo de carbonização e ativação física, há emissão de grandes quantidades de materiais voláteis. Neste contexto o endocarpo de macaúba pode ser considerado bom material precursor, pois apresenta elevado teor de lignina total, que consiste em uma classe de macromoléculas compostas de grupos aromáticos e de estrutura amorfa e complexa, sendo constituídas de carbono, oxigênio e hidrogênio (Watkins et al., 2015), apresentando alto peso molecular, proporcionando assim a formação de um carvão ativado com maior rendimento de carbono.

5.2.2. Preparação e Caracterização Físico-Química do Carvão Ativado do Endocarpo de Macaúba

5.2.2.1. Rendimento do Precursor

Os rendimentos dos 06 lotes do endocarpo de macaúba (*in natura*) após a pirólise a 700°C em atmosfera dinâmica de N₂ (fluxo de 50 mL min⁻¹), taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e tempo de residência de 2 h, são apresentados na Tabela 05.

Tabela 05: Rendimento da pirólise do endocarpo de macaúba.

Lote	Massa final / g	Rendimento / % massa
01	3,95	26,33
02	4,17	27,80
03	4,45	29,66
04	4,32	28,80
05	4,54	30,26
06	4,11	27,40
Média	4,26 ± 0,2	28,37 ± 1,3

Massa inicial de endocarpo de macaúba = 15,0 g

Os lotes 01 a 06 do endocarpo de macaúba foram transformados no lote C7002h, com aproximadamente 25,0 g de material pirolisado rico em carbono, apresentando rendimento médio de 28,37% de massa, conforme Tabela 05. Nas etapas subsequentes de produção do carvão ativado empregou-se o lote C7002h.

5.2.2.2. Análise Termogravimétrica em CO₂ do Precursor após a Pirólise

Previamente, antes de realizar o processo de ativação física com CO₂ do material rico em massa carbonosa (amostra C7002h), realizou-se a análise termogravimétrica em atmosfera de CO₂, conforme Figura 18.

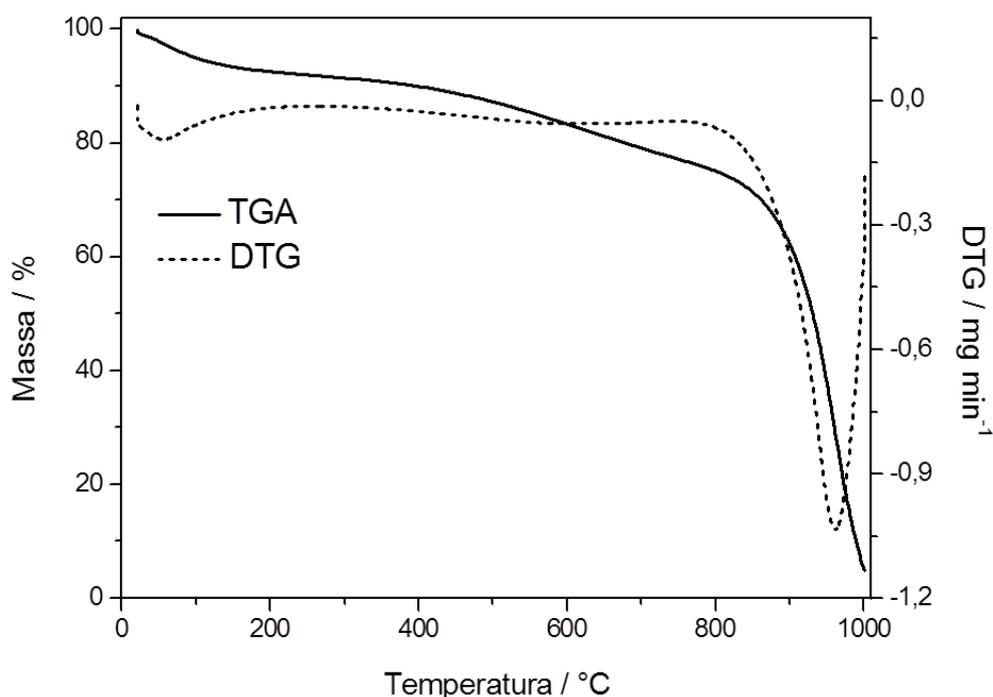


Figura 18 - Curvas termogravimétricas TGA e DTG do endocarpo de macaúba após pirólise (atmosfera de CO₂, taxa de 10°C min⁻¹, fluxo de 50 mL min⁻¹ e cadinho de alumina).

O termograma, apresentado na Figura 18, mostra duas perdas de massa, sendo a primeira de 7,4% ocorrendo entre 25 a 200°C, possivelmente associada às moléculas de água e CO₂ adsorvidas na estrutura carbonosa e o segundo evento

de perda de massa de 90,7%, entre 200 a 1000°C, apresentando perda acentuada a temperatura acima de 800°C, sugerindo que há um intenso processo de oxidação das estruturas carbonosas oriundas da pirólise da hemicelulose, celulose e lignina; nesta etapa ocorre a criação de poros, assim como o aumento e abertura dos poros do material rico em carbono, que se encontravam obstruídos pelo processo da pirólise, proporcionando assim o desenvolvimento das propriedades texturais do carvão ativado (Nabais et al., 2011).

A Figura 19 representa um esquema, proposto neste trabalho, das etapas de produção dos carvões ativados do endocarpo de macaúba, através da ativação física com CO₂.

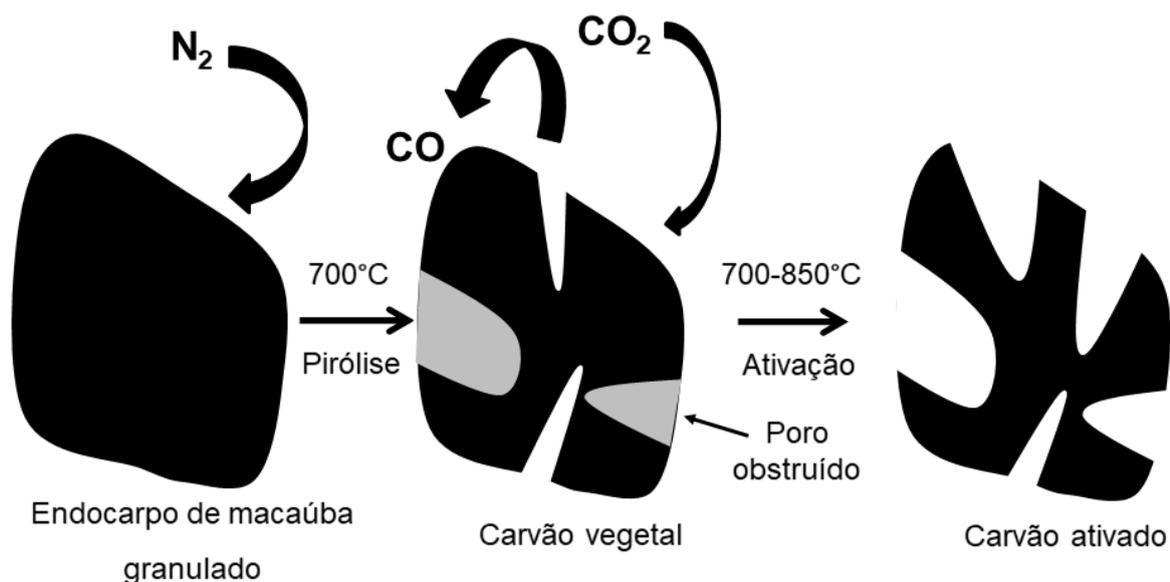


Figura 19 - Esquema de ativação física com CO₂ dos carvões ativados.

5.2.2.3. *Burn-off* e Rendimento de Ativação dos Carvões

Na Tabela 06 são apresentados os valores de *burn-off* e o rendimento de ativação das amostras CA7001h a CA8502h dos carvões ativados.

Tabela 06: *Burn-off* e rendimento de ativação (R_a) dos carvões do endocarpo de macaúba ativados com CO_2 .

Amostra	<i>Burn-off</i> / %	R_a / %
CA7001h	5,2 ± 0,3	94,8 ± 0,2
CA7002h	7,5 ± 0,5	92,5 ± 0,4
CA8001h	13,5 ± 0,6	86,5 ± 0,4
CA8002h	22,7 ± 0,9	77,3 ± 0,6
CA8004h	29,2 ± 0,6	70,8 ± 0,5
CA8251h	35,3 ± 0,9	64,7 ± 0,7
CA8252h	46,1 ± 0,7	53,9 ± 0,5
CA8253h	53,9 ± 0,7	46,1 ± 0,5
CA8501h	63,0 ± 0,2	37,0 ± 0,2
CA8502h	80,4 ± 0,5	19,6 ± 0,4

A literatura relata que o desenvolvimento do carvão ativado fisicamente está diretamente correlacionado com o *burn-off* obtido durante o processo de ativação (Dabrowski et al., 2005; Costa, 2007). Analisando os dados obtidos na Tabela 06, conclui-se que os aumentos da temperatura e do tempo de residência influenciaram diretamente no aumento do *burn-off*, mostrando uma variação compreendida entre 5,2 a 80,4%.

A Figura 20 compara as taxas de *burn-off* obtidas das amostras dos carvões ativados do endocarpo de macaúba com o aumento da temperatura (700 a 850°C) e com tempos de residência de 1 e 2 h.

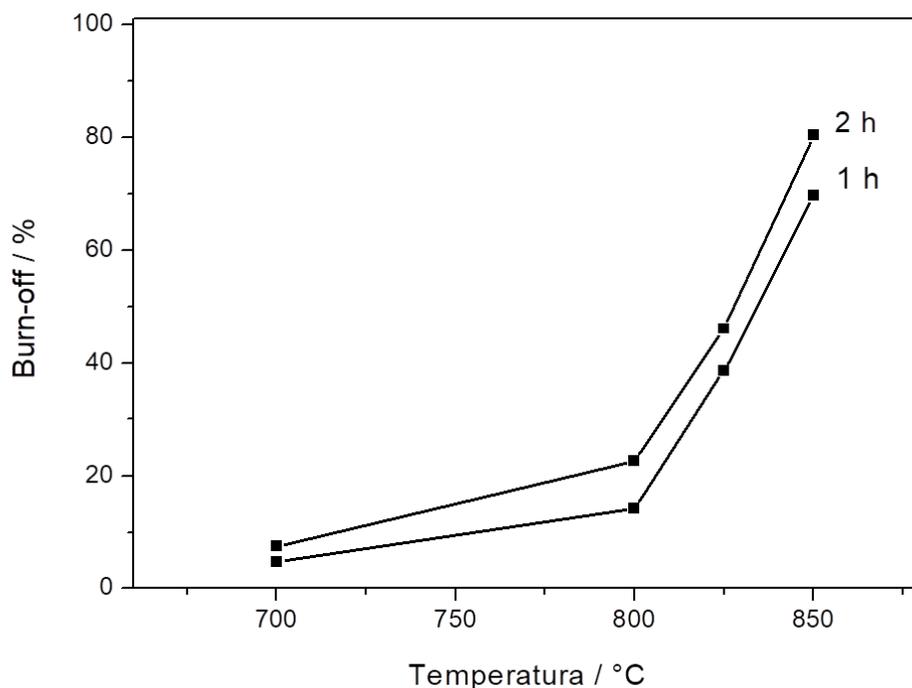


Figura 20 - *Burn-off* das amostras de carvões ativados do endocarpo de macaúba com temperaturas entre 700 a 850°C e tempos de residências de 1 e 2 h.

A Figura 20 indica que os carvões ativados CA7001h, CA7002h, CA8001h e CA8002h apresentaram baixo valor de *burn-off*, assim pode-se induzir que está ocorrendo pouca eliminação de átomos ou substâncias do material rico em carbono, contudo ao aumentar a temperatura, uma quantidade maior de matéria é oxidada, como demonstrado através do aumento acentuado do *burn-off* entre 800 a 850°C, consistindo na última etapa de formação do carvão ativado fisicamente.

De acordo com os resultados propostos, na Tabela 06 e Figura 20, resolveu-se limitar a faixa de *burn-off* entre 22,7 a 53,9% e rendimentos de ativações (R_a) entre 77,4 a 46,1%, correspondendo às amostras CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h e CA8253h, para análises e caracterizações subsequentes.

5.2.2.4. Determinação da Área Superficial Específica e Porosidade

As isotermas de adsorção de N_2 a 77 K dos carvões ativados são apresentadas nas Figuras 21 a 26.

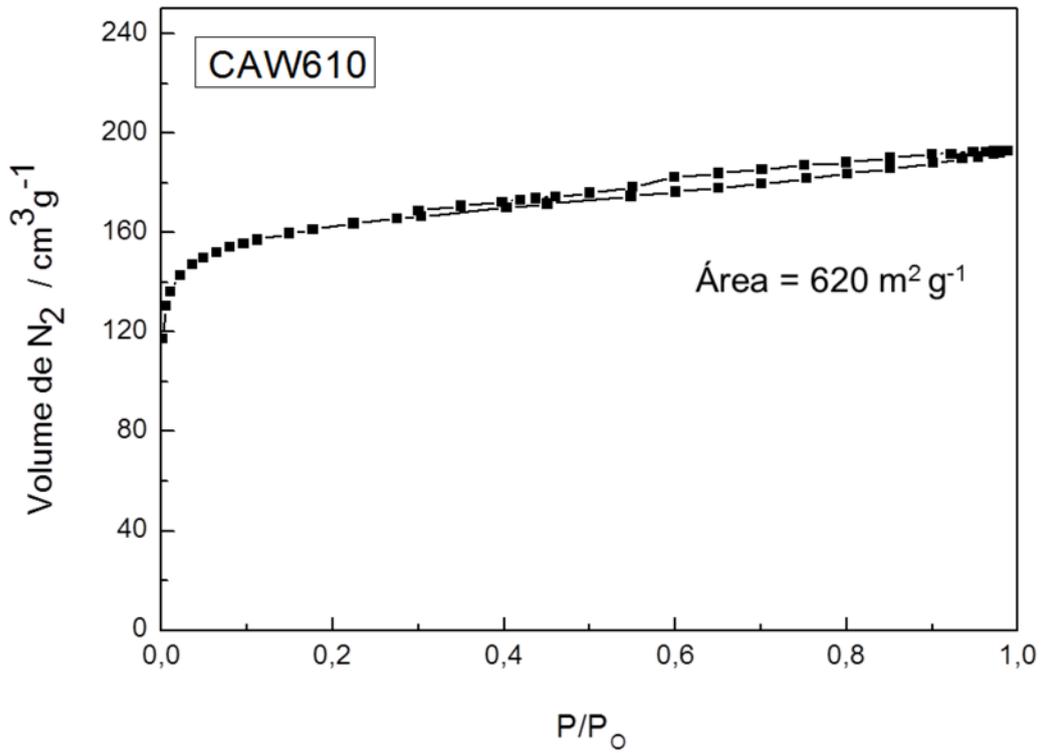


Figura 21 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de carvão ativado CAW610.

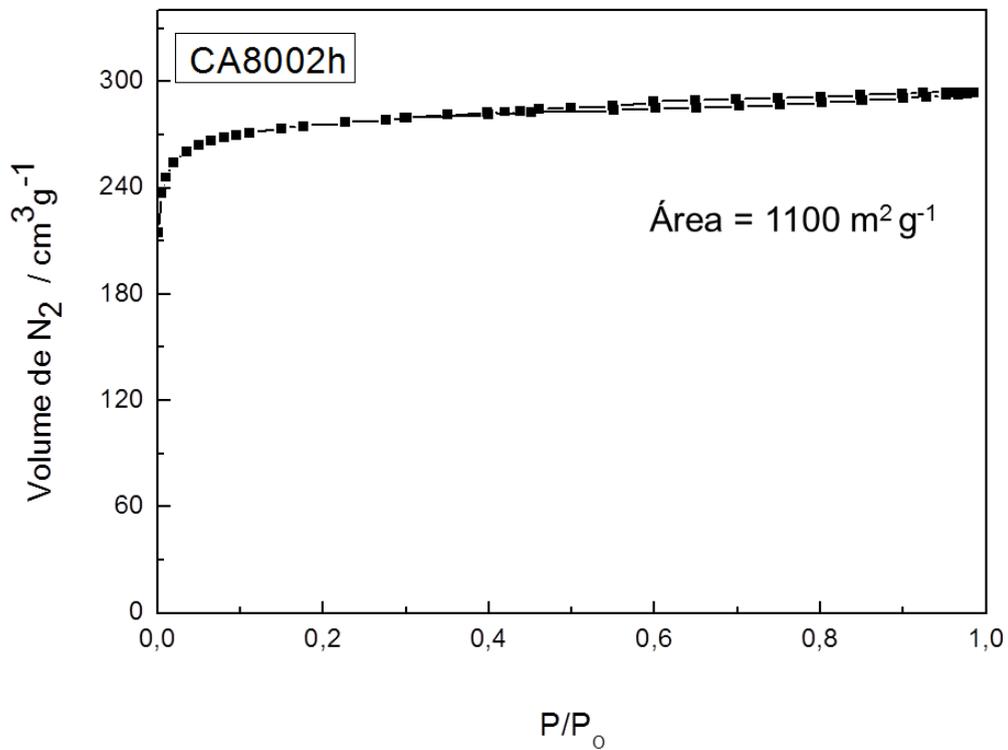


Figura 22 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de carvão ativado CA8002h

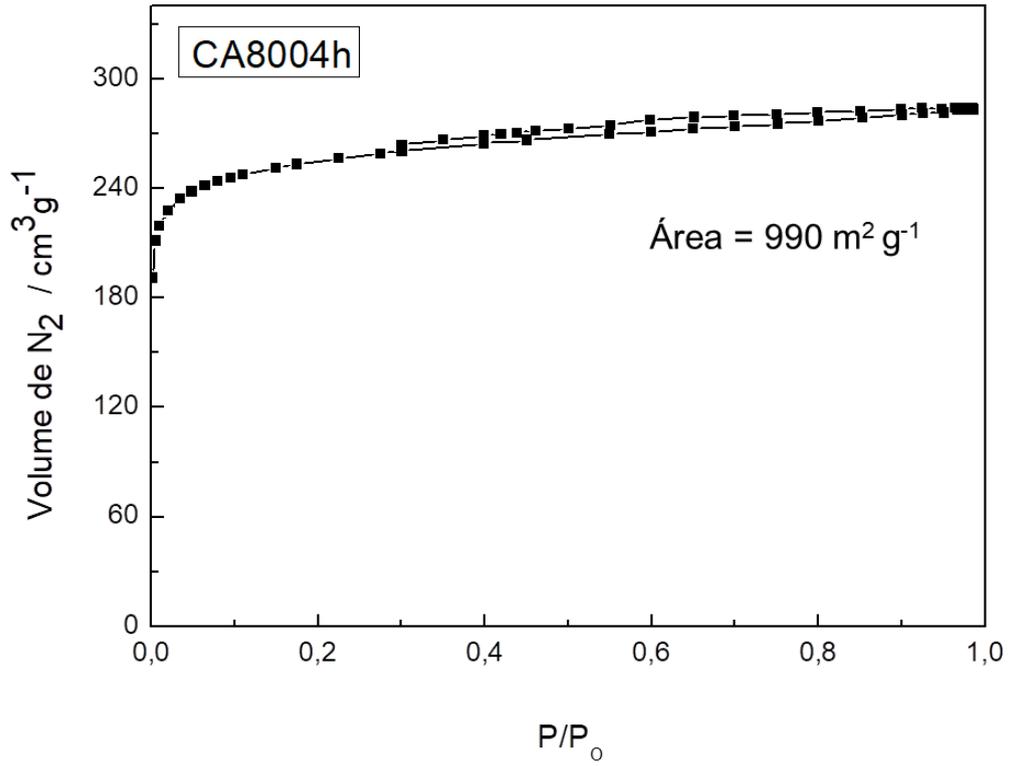


Figura 23 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de carvão ativado CA8004h.

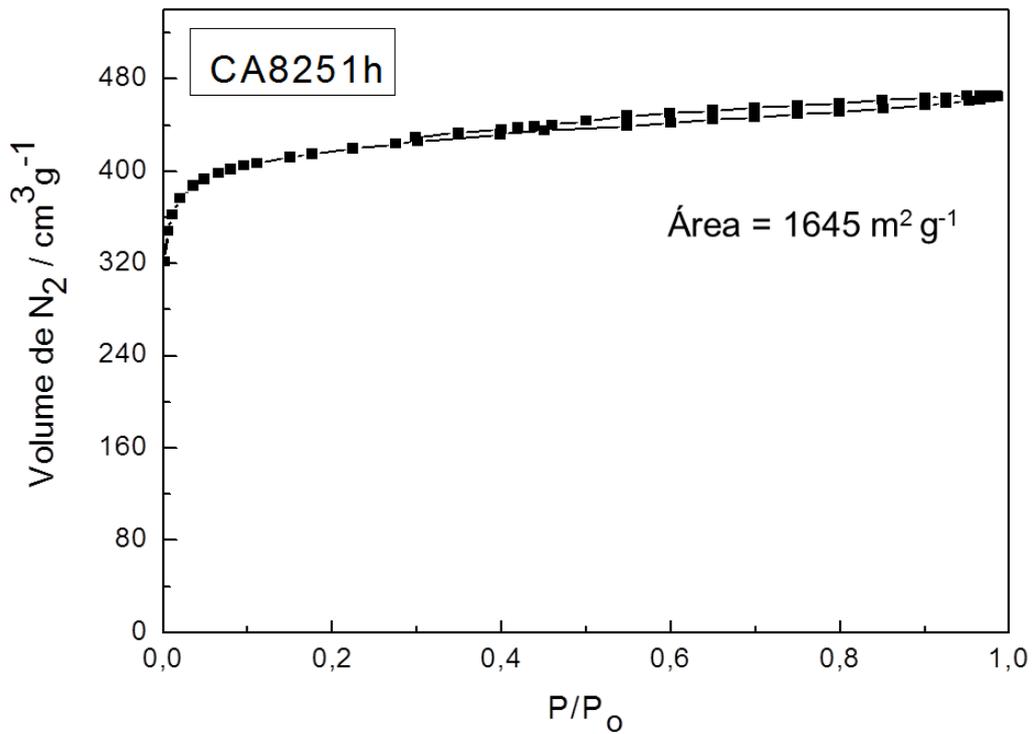


Figura 24 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de carvão ativado CA8251h.

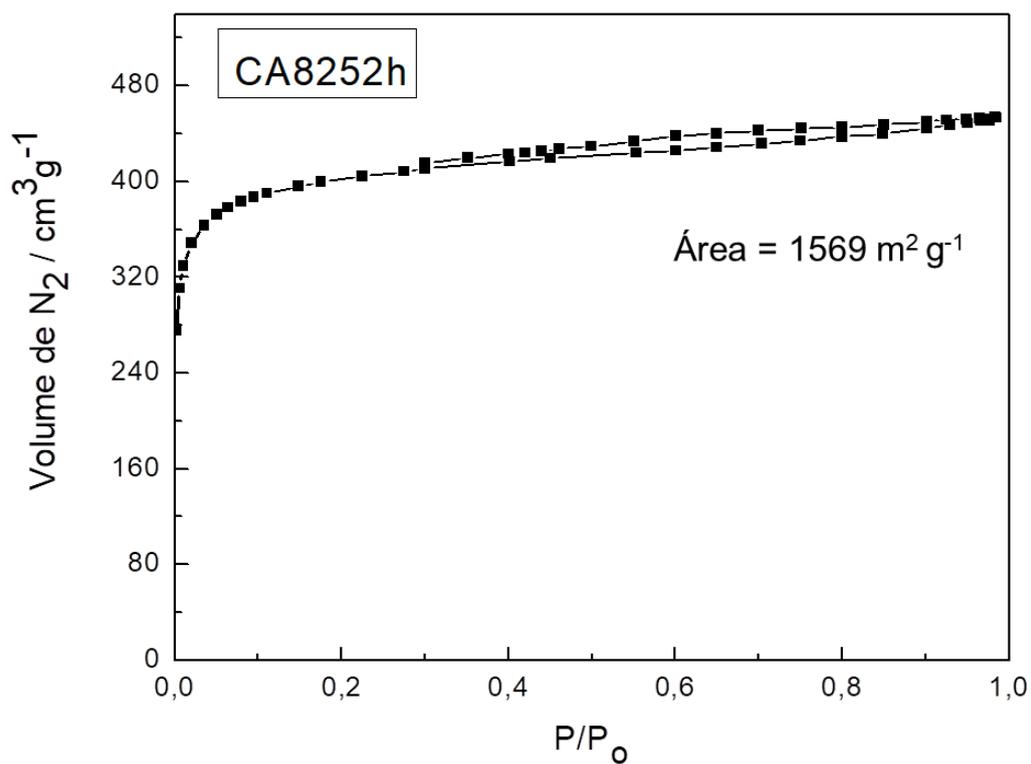


Figura 25 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de carvão ativado CA8252h.

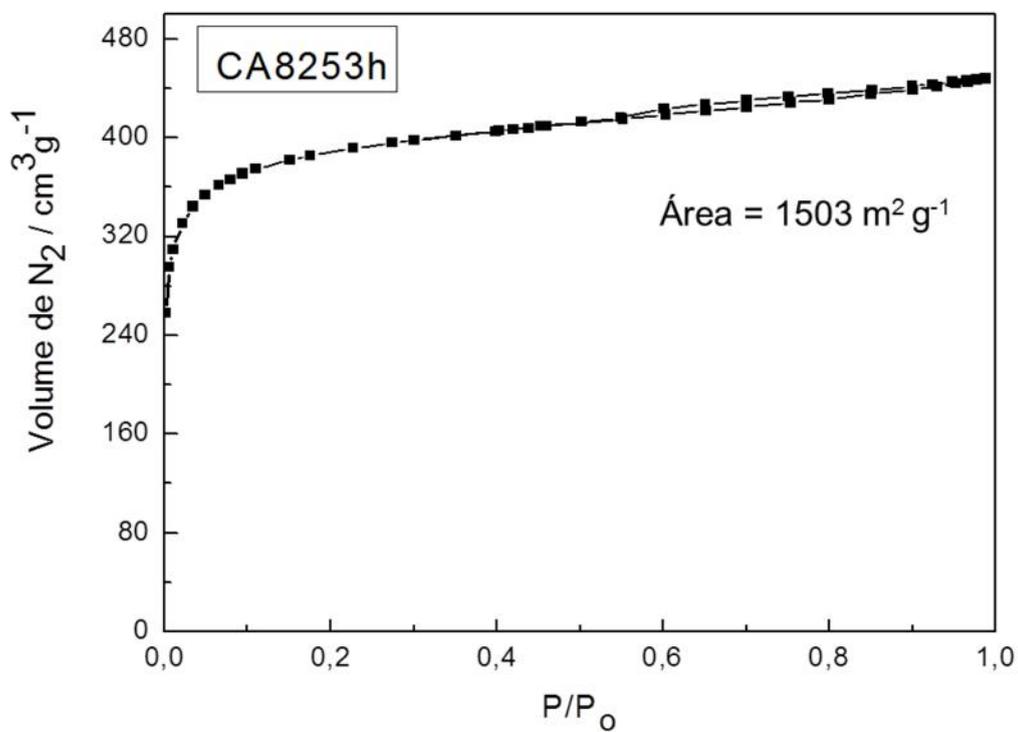


Figura 26 - Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de carvão ativado CA8253h.

As isotermas apresentadas nas Figuras 21 a 26 indicaram que os carvões ativados obtidos do endocarpo de macaúba, assim como o carvão ativado comercial (CAW610), Figura 21, são características de carvões ativados formados majoritariamente por microporos, fato evidenciado através da adsorção de elevadas quantidades de N₂ em baixas pressões (até 0,2 P/P₀) (Schettino Jr et al., 2007; Thommes et al., 2015). Observa-se também que as curvas apresentam um *plateau*, um fenômeno conhecido como histerese H4, que conforme classificação da IUPAC são características de carvões micro/mesoporosos com estruturas de mesoporos, cujo diâmetro médio do poro é menor que 26 Å (Sing et al., 1985; Condon, 2006; Thommes et al., 2015).

Outros parâmetros texturais destes carvões ativados são apresentados na Tabela 07.

Tabela 07: Parâmetros texturais das amostras de carvões ativados.

Amostra	S _{BET} /m ² g ⁻¹	V _{tot} /cm ³ g ⁻¹	V _{mic} /cm ³ g ⁻¹	V _{mes} /cm ³ g ⁻¹	V _{mic} /V _{tot}	D _{med} /Å
CA8002h	1100	0,454	0,423	0,032	0,932	10,3
CA8004h	990	0,438	0,388	0,045	0,886	11,8
CA8251h	1645	0,718	0,638	0,071	0,889	10,7
CA8252h	1569	0,701	0,613	0,082	0,874	10,8
CA8253h	1503	0,693	0,591	0,108	0,853	11,8
CAW610	620	0,298	0,247	0,049	0,829	10,3

S_{BET} = área superficial específica total (método BET)

V_{tot} = volume total (0,98 P/P₀).

V_{mic} = volume de microporos (método HK)

V_{mes} = volume de mesoporos (método BJH)

D_{med} = diâmetro médio (método NLDFT)

Os carvões ativados do endocarpo de macaúba, conforme Tabela 07, apresentaram áreas superficiais específicas elevadas, comparado ao carvão ativado comercial CAW610 (620 m² g⁻¹), sendo que a amostra CA8251h apresentou a maior área específica (1645 m² g⁻¹). Para todos os carvões ativados foram observadas

quantidades de microporos acima de 80% em volume, com ênfase para a amostra CA8002h com teor de 93,2%. Verificou-se que devido à elevada quantidade de microporos presentes nas amostras de CAs, o diâmetro médio dos poros ficou na faixa de 10,3 Å a 11,8 Å.

Os resultados apresentados na Tabela 07 indicam que em mesma temperatura de ativação, amostras CA8002h e CA8004h (ativadas a 800°C) e amostras CA8251h, CA8252h e CA8253h (ativadas a 825°C), há uma redução na área superficial específica dos carvões ativados em decorrência do aumento do tempo de ativação, mostrando que o maior tempo de oxidação provoca a destruição das estruturas microporosas e desenvolvimento dos mesoporos.

A Figura 27 representa a evolução dos volumes de microporos e mesoporos dos carvões ativados do endocarpo de macaúba em função do *burn-off*.

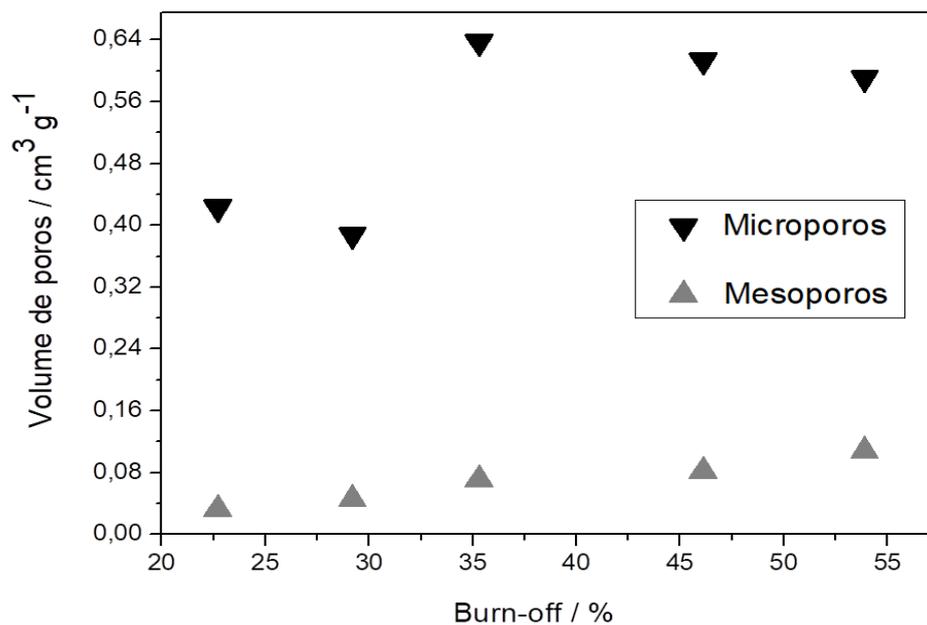


Figura 27 - Volume de microporos e mesoporos dos carvões ativados do endocarpo de macaúba em função do *burn-off*.

A análise da Figura 27 permite concluir que as condições do processo de ativação física com CO₂ do endocarpo de macaúba, conforme utilizadas neste

trabalho, mostraram que os aumentos nos volumes dos mesoporos estão correlacionados com os aumentos dos valores de *burn-off* dos carvões ativados.

Nota-se também que as amostras de carvões ativados na temperatura de 800°C (*burn-off* de 22,7 e 29,2%) e ativados na temperatura de 825°C (*burn-off* de 35,3 a 53,9%) indicaram que os volumes dos microporos reduziram em função dos aumentos dos valores dos *burn-off*, quando as amostras foram ativadas em mesma temperatura, possivelmente devido a dois fatores: (i) alargamento dos microporos durante a ativação e (ii) reorganização da estrutura da matriz de carbono em função do aumento da temperatura e do tempo de ativação (Marsh, 1991; Matisová e Skrabáková, 1995).

No intuito de analisar mais detalhadamente as estruturas porosas dos carvões ativados foram realizadas análises de distribuição dos seus poros através do método NLDFT, indicado na Figura 28.

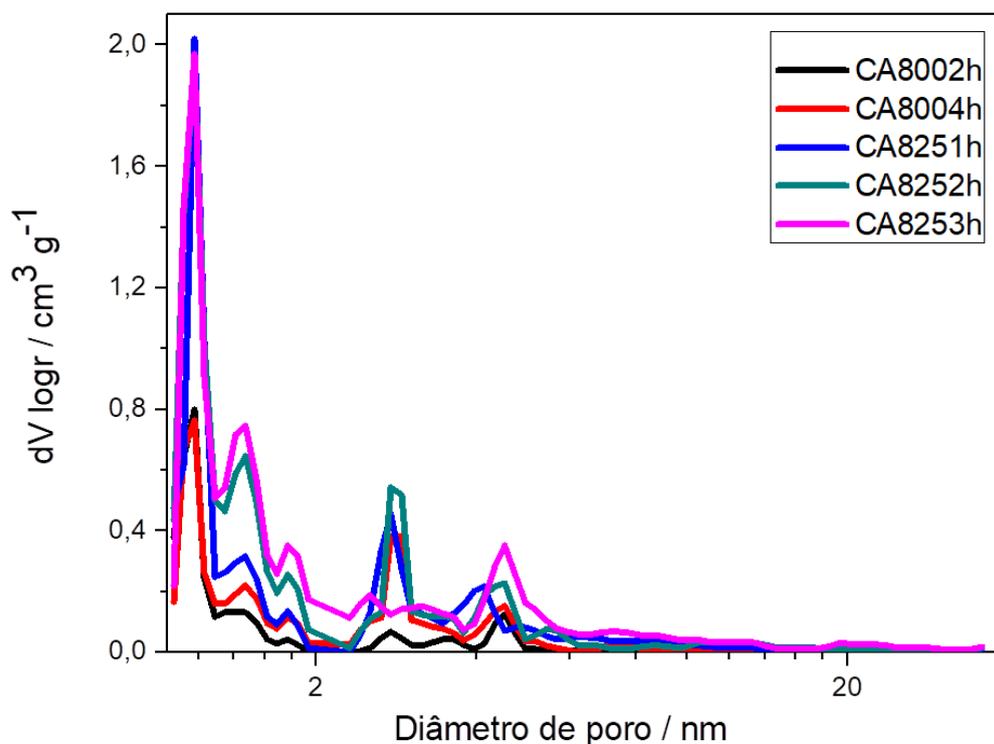


Figura 28 - Distribuição NLDFT dos poros das amostras de carvões ativados.

Na Figura 28 são apresentadas as distribuições NLDFT dos poros dos carvões ativados, que mostraram concordância com as informações apresentadas na Tabela 07, ou seja, o aumento da temperatura e o maior tempo de residência durante o processo de ativação física influenciaram diretamente na formação de uma maior quantidade de volume de mesoporos (diâmetro de poro > 2 nm), seguindo a ordem CA8253h > CA8252h > CA8251h > CA8004h > CA8002h.

5.2.2.5. Análise CHN e Potencial Zeta

Na Tabela 08 são apresentados os resultados das análises dos teores de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) e análises químicas superficiais, determinadas através das médias das leituras do Potencial Zeta (em etanol absoluto) das amostras C7002h e dos carvões ativados.

Tabela 08: Análise CHN e Potencial Zeta das amostras C7002h e dos carvões ativados.

Amostra	Composição / % massa			Potencial Zeta / mV
	C	H	N	
C7002h	73,2 ± 1,3	0,9 ± 0,2	0,5 ± 0,0	- 21,2 ± 0,6
CA8002h	82,6 ± 0,8	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,0	- 22,3 ± 0,4
CA8004h	73,2 ± 1,2	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	- 23,8 ± 0,7
CA8251h	86,3 ± 1,2	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1	- 21,6 ± 0,5
CA8252h	75,2 ± 1,4	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,0	- 24,5 ± 0,5
CA8253h	68,1 ± 1,0	0,4 ± 0,0	0,8 ± 0,0	- 30,8 ± 0,7

Pode-se observar na Tabela 08 que todos os carvões ativados do endocarpo de macaúba mostraram teores superiores a 68,1% de carbono, após o processo de ativação com CO₂, sendo que as amostras CA8002h e CA8251h apresentaram os maiores teores de carbono, respectivamente 82,6 e 86,3%.

A análise da Tabela 08 permite concluir que durante o processo de ativação o tempo de residência reduz consideravelmente o teor de carbono dos carvões ativados de 82,6 a 73,2% a temperatura de 800°C (tempos de residência de 2 e 4 h) e de 86,3 a 68,1% quando ativados a temperatura de 825°C (tempos de residência entre 1 a 3 h).

Conforme apresentado na Tabela 08, observa-se que as amostras C7002h e dos carvões ativados indicaram potenciais zeta médios inferiores a -21,2 mV, indicando que suas superfícies possuem densidades negativas de cargas, possivelmente associados, principalmente, aos grupos oxigenados existentes.

5.2.2.6. Difração de Raios-X

Os carvões ativados do endocarpo de macaúba apresentaram difratogramas de raios-X similares, sendo apresentado na Figura 29 o difratograma obtido para a amostra de carvão ativado CA8253h.

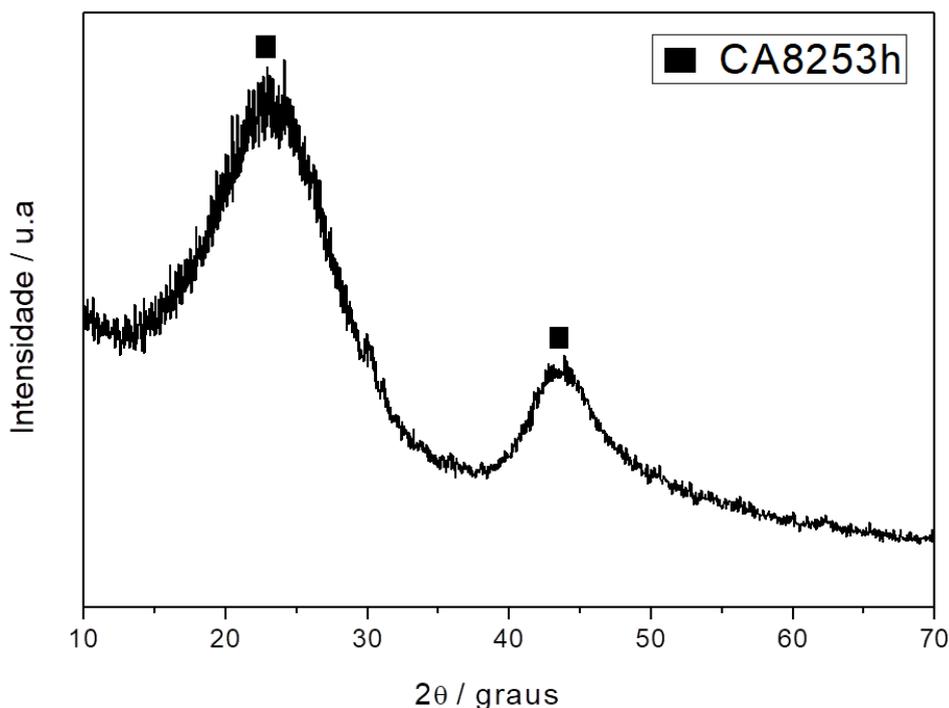


Figura 29 - Difratograma de raios-X da amostra CA8253h.

O difratograma, Figura 29, apresentou padrões de difração característicos de estrutura turbostrática, sendo observados dois picos largos, localizados na faixa compreendida entre 15 a 35° e 40 a 50°, com intensidade máxima em $2\theta/\text{graus} = 24$ e 44°, respectivamente (Franklin, 1951; Schettino Jr et al., 2007; Castro et al., 2009; Tang et al., 2012). Não é possível identificar no difratograma de raios-X (Figura 29) os elementos metálicos silício, potássio e magnésio, presentes inicialmente no endocarpo do fruto de macaúba (*in natura*), conforme apresentado no espectro EDS da Figura 17, assim pode-se concluir que a matéria-prima (endocarpo de macaúba) e o processo de ativação (ativação com gás CO_2) produziram um carvão ativado com baixo teor de cinzas.

5.2.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura de Feixe de Íons Focalizados (MEV-FIB)

Na Figura 30 são apresentadas as imagens obtidas com MEV-FIB das amostras do endocarpo de macaúba (*in natura*) e da amostra C7002h.

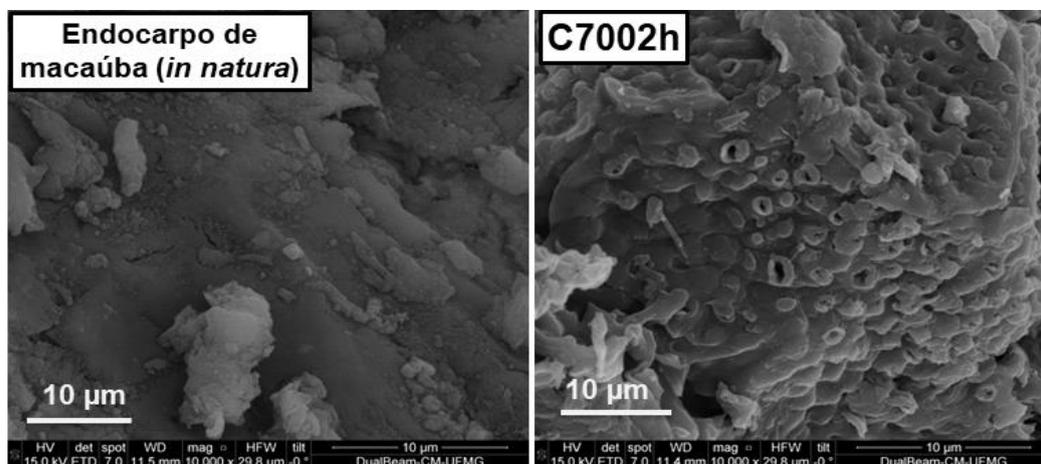


Figura 30 - Micrografias obtidas com MEV-FIB do endocarpo de macaúba (*in natura*) e pirolisado em N_2 a 700°C por 2 h (C7002h).

As imagens obtidas na Figura 30 mostram com nitidez que o endocarpo de macaúba (*in natura*) apresenta estrutura densa e sem a presença de macroporos. As

micrografias da amostra C7002h mostram uma estrutura “esponjosa”, com alguns macroporos e outros obstruídos que serão desenvolvidos durante a ativação.

Na Figura 31 são apresentadas as micrografias obtidas com MEV-FIB das amostras de carvões ativados do endocarpo de macaúba.

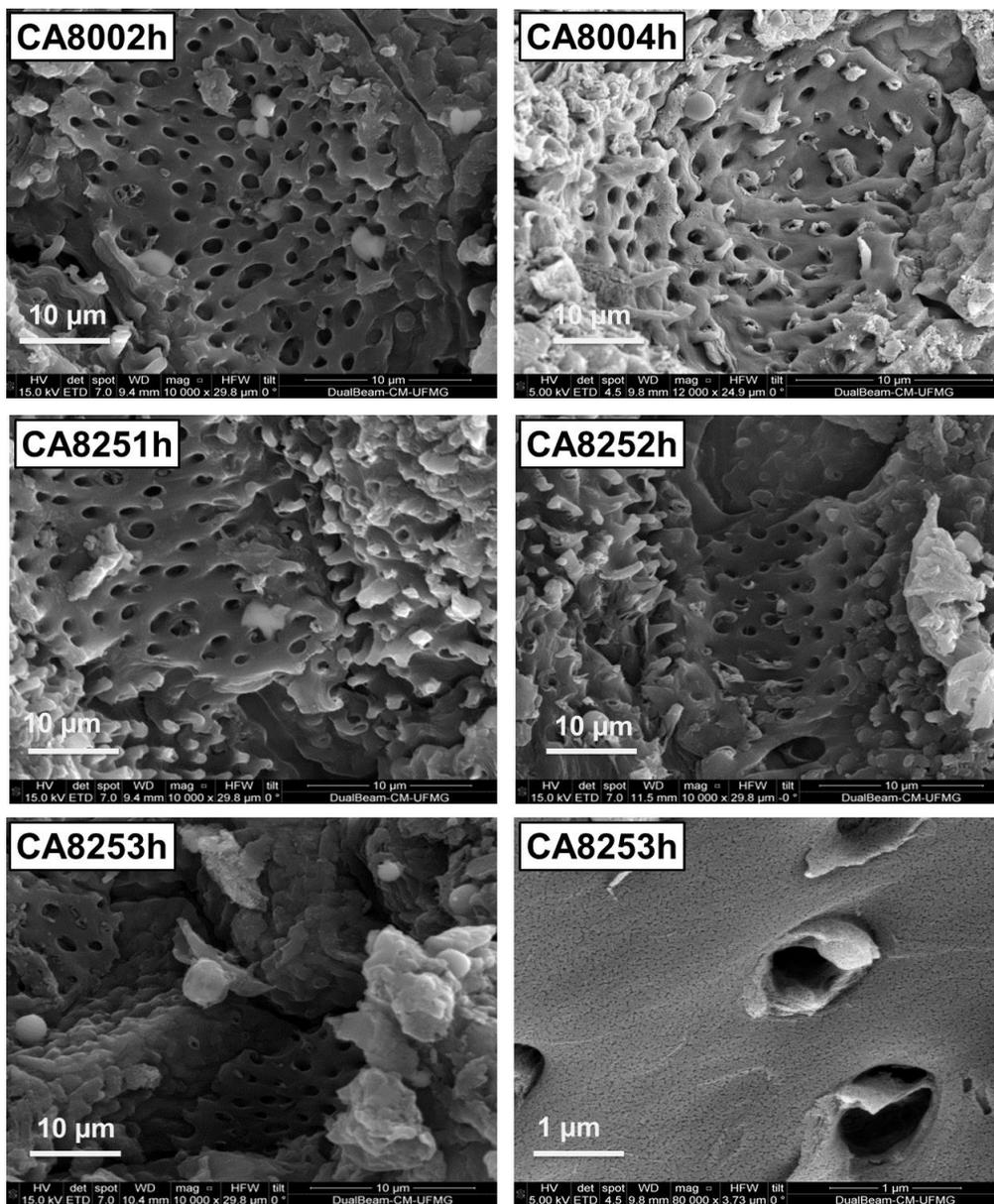


Figura 31 - Micrografias obtidas com MEV-FIB das amostras de carvões ativos CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h e CA8253h.

Na Figura 31 é possível constatar, como esperado, que o processo de ativação com o CO₂, conforme discutido anteriormente, aumentou a quantidade de poros e também seus alargamentos devido ao processo de oxidação, fato comprovado através das micrografias apresentadas das amostras CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h e CA8253h, quando comparadas às micrografias do endocarpo de macaúba (*in natura*) e da amostra C7002h, conforme Figura 30.

5.2.3. Ensaios de Adsorção de Ureia

A Figura 32 apresenta os resultados de adsorção de ureia utilizando os adsorventes C7002h, CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h e CA8253h, sendo usado volume de 4 mL de solução de ureia na concentração de 2 g L⁻¹, massa de adsorvente de 80 mg e agitação (300 rpm) durante 24 h a temperatura ambiente.

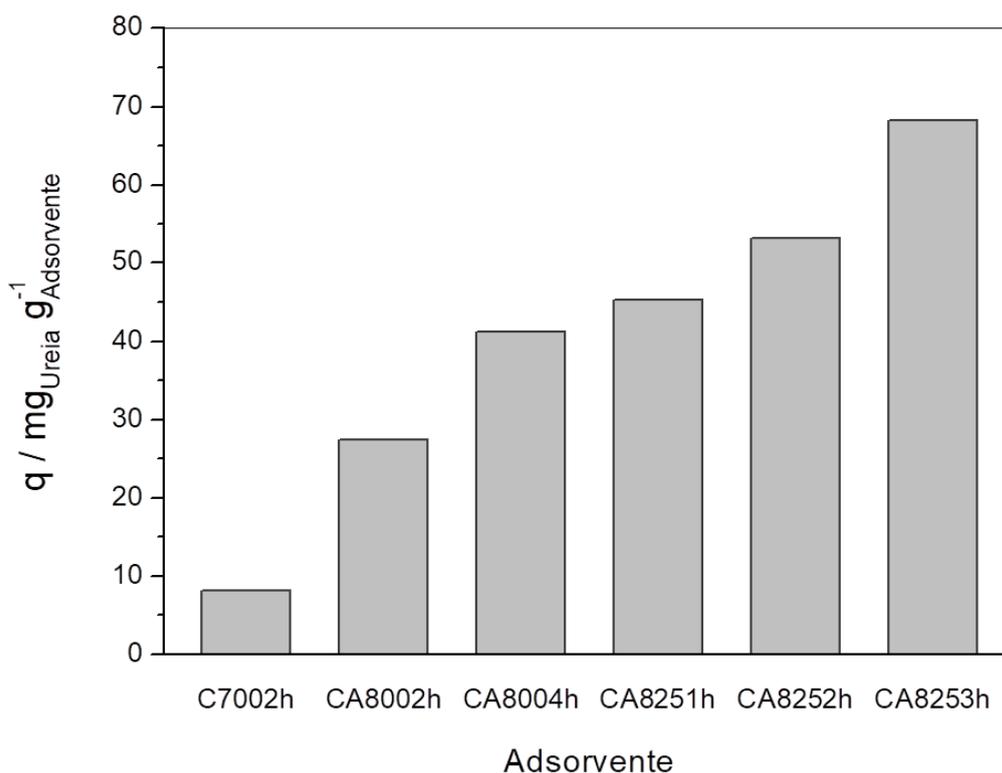


Figura 32 - Adsorção de ureia utilizando C7002h e carvões ativados do endocarpo de macaúba como adsorventes.

Os resultados apresentados na Figura 32 indicaram que a amostra C7002h adsorveu um baixo teor de ureia ($8,2 \text{ mg g}^{-1}$). Em relação às amostras de CAs, observa-se que adsorveram teores de ureia entre 27,5 a 68,3 mg por grama de CA.

Os teores de adsorção de ureia obtidos utilizando como adsorventes as amostras de CAs do endocarpo de macaúba ($27,5$ a $68,3 \text{ mg g}^{-1}$) são comparados com alguns trabalhos da literatura, conforme apresentado a seguir:

- Ganesapillai e Simha (2015) utilizando um carvão ativado a partir de bambu (área de $911 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), concentração inicial de ureia de 2 g L^{-1} , massa de CA de 3 g, volume de solução de ureia de 25 mL, temperatura de 30°C e agitação mecânica (150 rpm), apresentou teor máximo de remoção de 25 mg de ureia por grama CA. Assim, todos os CAs do endocarpo de macaúba adsorveram maiores teores de ureia ($27,5$ a $68,3 \text{ mg g}^{-1}$), comparativamente com as condições estudadas por Ganesapillai e Simha (2015) para o adsorvente CA de bambu (25 mg g^{-1}).
- Pillai et al. (2014) utilizando um carvão ativado a partir de casca de coco (área de $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), concentração inicial de ureia de 5 g L^{-1} , massa de CA de 2 g, volume de solução de ureia de 50 mL, temperatura de 30°C e agitação mecânica (130 rpm), obteve como melhor resultado uma remoção de 50 mg de ureia por grama CA. Logo, os carvões ativados CA8252h e CA8253h foram capazes de adsorverem maiores teores de ureia ($53,2$ e $68,3 \text{ mg g}^{-1}$), comparando com o resultado obtido por Pillai et al. (2014) utilizando o adsorvente CA de casca de coco (50 mg g^{-1}), nas condições analisadas.

Nas Figuras 33 e 34 são apresentadas as correlações dos teores de ureia adsorvidos em função das características texturais dos carvões ativados (volume de mesoporos e microporos).

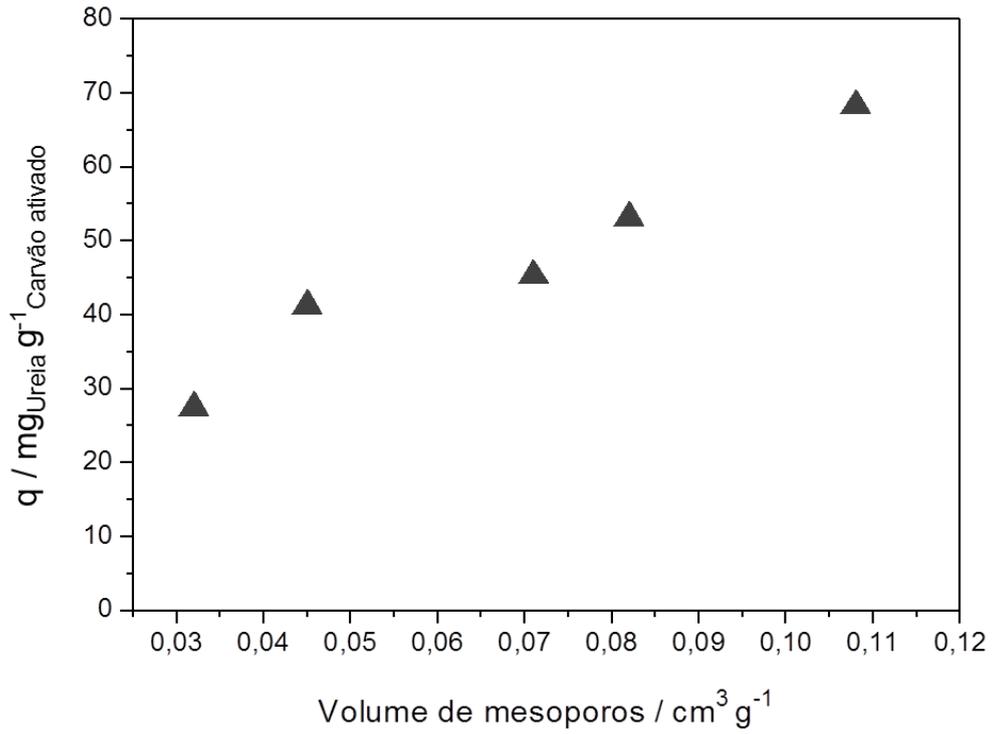


Figura 33 - Adsorção de ureia em função do volume de mesoporos dos carvões ativados.

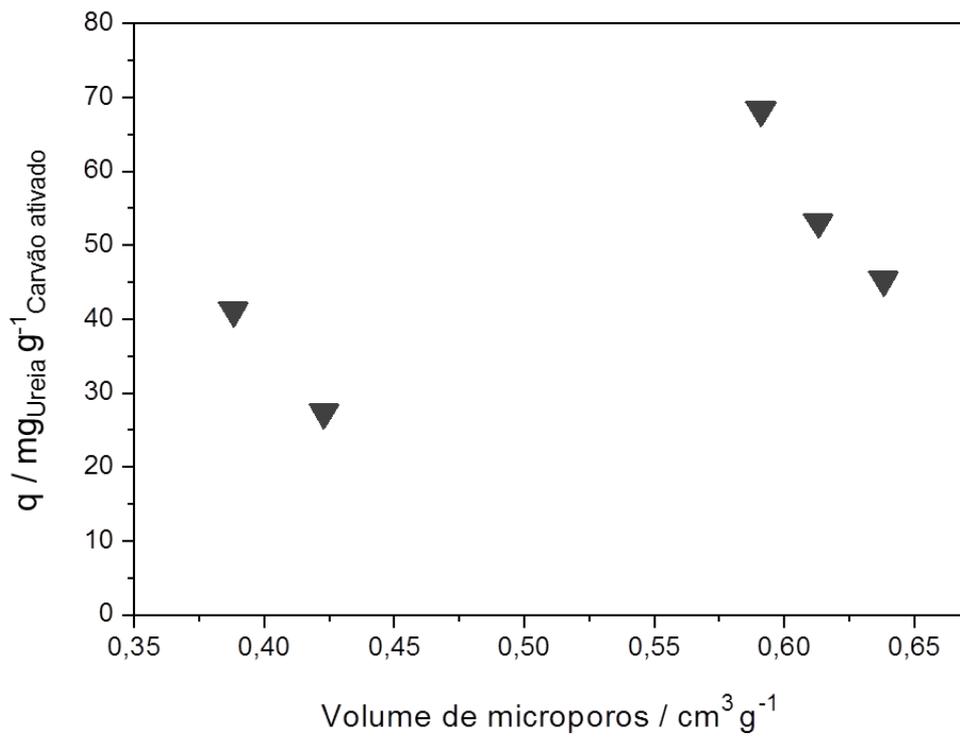


Figura 34 - Adsorção de ureia em função do volume de microporos dos carvões ativados.

Conforme resultados apresentado na Figura 33 é possível dizer que a variável mesoporosidade está influenciado diretamente na adsorção de ureia nos CAs. A adsorção de ureia apresentou uma correlação linear com o volume de mesoporos dos CAs, fato esperado, pois as dimensões da molécula de ureia (0,56 x 0,6 x 0,3 nm) (Bergé-Lefranc et al., 2008) impedem sua difusão na maioria dos microporos dos CAs do endocarpo de macaúba, que possuem diâmetro de poro abaixo de 0,6 nm, conforme distribuição de poros apresentada na Figura 28.

Os dados apresentados na Figura 34 mostram que as amostras de CAs do endocarpo de macaúba mesmo possuindo microporos potencialmente acessíveis às moléculas de ureia (poros maiores que 0,6 nm) não apresentaram uma correlação linear entre o volume de microporos e a adsorção de ureia.

A literatura relata que a adsorção da ureia também pode ser favorecida por superfícies eletronegativas devido às presenças de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados que podem formar dupla ligação de hidrogênio com grupo amina da ureia (-NH₂) (Boiocchi et al., 2004; Cheah et al., 2016; Kameda et al., 2017).

Os grupos funcionais presentes nas amostras de carvões ativados do endocarpo de macaúba foram determinados por medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e por titulação potenciométrica.

As amostras de CAs apresentaram espectros IV semelhantes, sendo apresentados na Figura 35 os espectros referentes às amostras CA8002h e CA8253h.

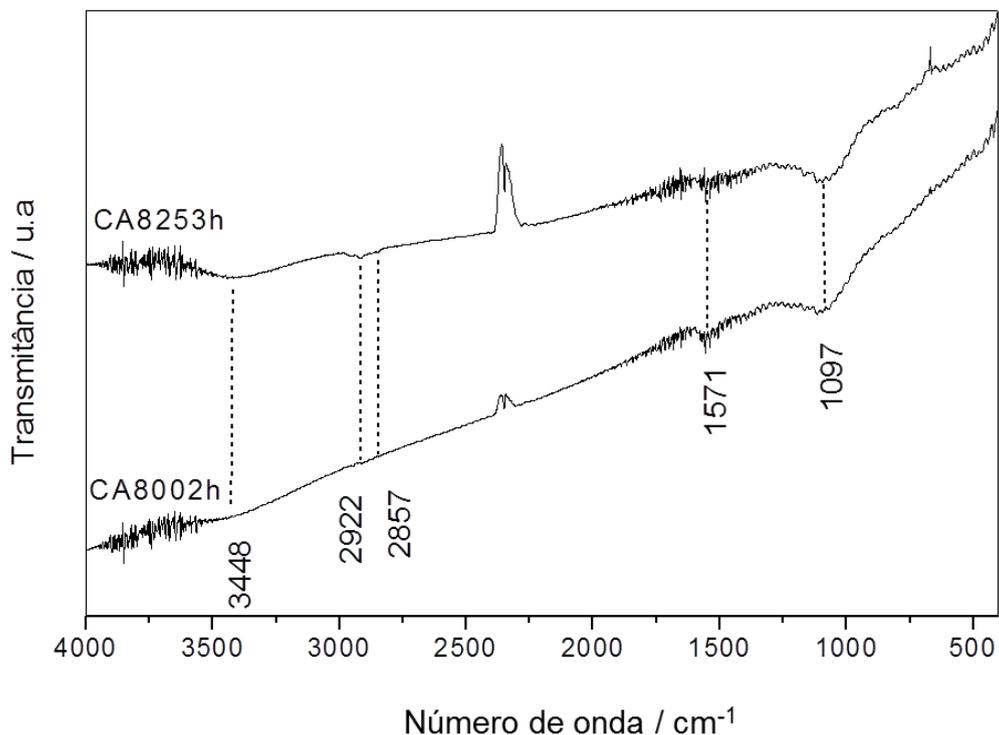


Figura 35 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de carvões ativados CA8002h e CA8253h, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os espectros de absorção na região do IV, Figura 35, mostraram para as amostras de carvões ativados do endocarpo de macaúba bandas de absorção em aproximadamente 1097 cm^{-1} , referentes aos estiramentos C-OH de grupos fenólicos (Shafeeyan et al., 2010; Nabais et al., 2011); 1571 cm^{-1} , associada às vibrações dos estiramentos C=C de anéis aromáticos (Hesas et al., 2013); 2857 cm^{-1} e 2922 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos do grupo C-H, respectivamente (Bouchelta et al., 2008) e $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo ao estiramento do grupo O-H (Tang et al., 2012; Hesas et al., 2013).

O número de sítios ácidos presentes nas amostras de C7002h e dos carvões ativados do endocarpo de macaúba foram determinados através da titulação potenciométrica utilizando NaOH como titulante, conforme mostram as curvas de titulações da Figura 36.

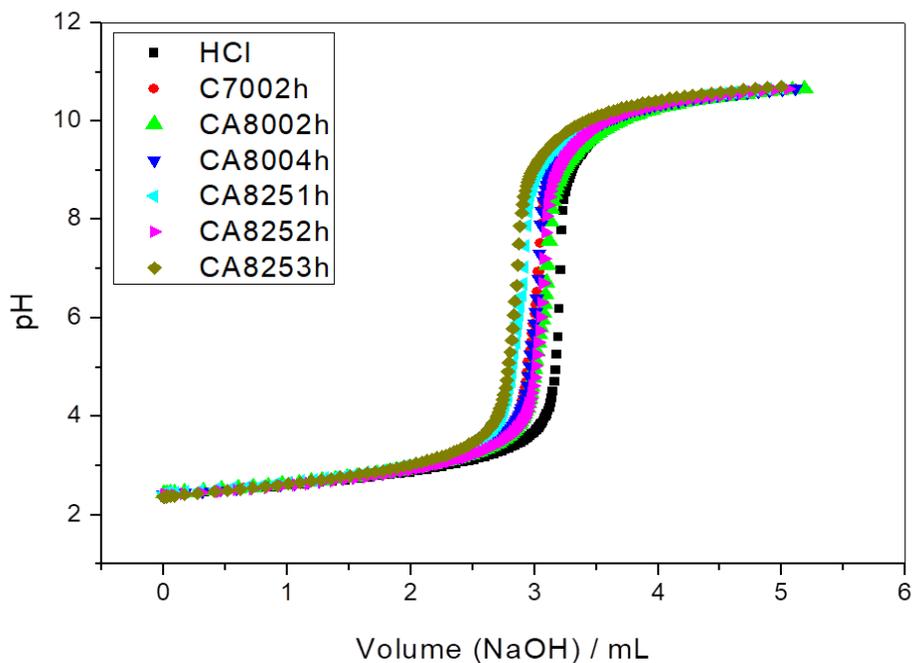


Figura 36 - Curvas de titulação potenciométricas obtidas utilizando uma solução de NaOH ($0,0246 \text{ mol L}^{-1}$) e empregando massas de aproximadamente $0,020 \text{ g}$ das amostras C7002h e CAs.

Na Figura 37 é apresentado o número de sítios ácidos em função da faixa de acidez (pKa), obtidos através da análise das curvas de titulação (Figura 37).

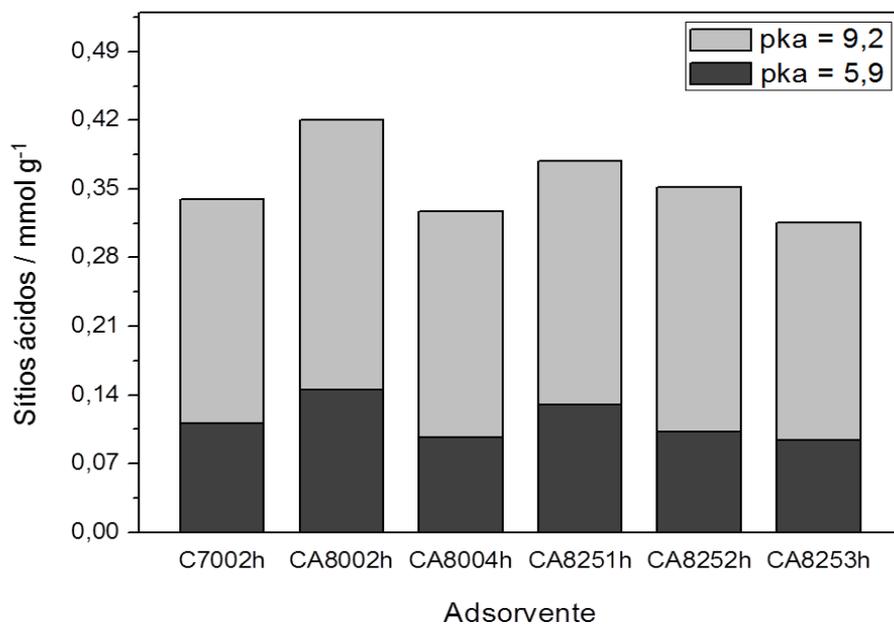


Figura 37 - Quantidade de sítios ácidos em função do pKa dos adsorventes C7002h e CAs.

Os resultados apresentados na Figura 37 indicam que os grupos ácidos presentes nos adsorventes C7002h e CAs podem ser adequadamente classificados como grupos carboxílicos (pKa 5,9) e fenólicos (pKa 9,2) (Salame e Bandosz, 2001; Mesquita et al., 2006).

Estudos indicam que processos de produção de carvão ativado utilizando os gases oxidantes CO₂, O₂ e H₂O formam principalmente grupos carboxílicos quando a oxidação é realizada a baixa temperatura, enquanto que a oxidação a alta temperatura pode ser usada para criar uma quantidade considerável de grupos ácidos fracos, tais como fenólicos (Ermolenko et al., 1990; Mangun et al., 1999; Shafeeyan et al., 2010). Os dados apresentados na Figura 38 mostraram que as amostras de carvões ativados do endocarpo de macaúba possuem quantidades maiores de grupos fenólicos comparados aos carboxílicos, fato esperado, pois os processos oxidativos realizados durante as ativações ocorreram em altas temperaturas (800 e 825°C).

Assim as presenças dos grupos carboxílicos RC(=O)OH e fenólicos RC(-OH) podem estar contribuindo para a adsorção da ureia nas superfícies dos adsorventes C7002h e CAs, através de ligações de hidrogênio entre grupo amina da ureia (-NH₂) com a hidroxila (O-H) e carbonila (C=O) (Cheah et al., 2016; kameda et al., 2017).

5.3. Conclusões

Neste capítulo foram apresentadas as caracterizações do endocarpo de macaúba, produção e caracterização de carvões ativados e ensaios de adsorção de ureia utilizando os CAs produzidos. As conclusões são apresentadas a seguir:

- ✓ O endocarpo de macaúba indicou em sua composição teores em massa de 49,2% de carbono e 40,5% de composição majoritária em lignina e baixos teores dos elementos silício (0,6%), potássio (0,2%) e magnésio (0,7%), tornando assim viável a sua utilização na produção dos carvões ativados.

- ✓ Os CAs foram ativados fisicamente com CO₂, sendo analisadas as variáveis de ativação temperatura e tempo de residência. A metodologia proposta se mostrou promissora, pois foram obtidos CAs com áreas superficiais específicas entre 990 a 1645 m² g⁻¹.
- ✓ Os ensaios de remoção de ureia utilizando como adsorventes os CAs do endocarpo de macaúba indicaram ser possível adsorver até 68,3 mg de ureia por grama de CA, valor superior a alguns trabalhos apresentados na literatura utilizando outros carvões ativados (25 e 50 mg de ureia por grama CA).
- ✓ A adsorção de ureia em carvões ativados do endocarpo de macaúba aumentou linearmente em função do maior teor de mesoporosidade dos CAs e possivelmente também foi favorecida devido às presenças de grupos carboxílicos e fenólicos nas superfícies dos CAs.
- ✓ Os CAs do endocarpo de macaúba surgem como alternativa para o processo de adsorção de ureia, apresentando como vantagens a utilização de adsorventes renováveis, condições simples de processo de adsorção e proporcionam o desenvolvimento da cadeia produtiva da macaúba.

CAPÍTULO 06

**Síntese e Caracterização das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$
e dos Compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e
 $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$**

6.1. Parte Experimental

6.1.1. Considerações Iniciais

As metodologias e caracterizações realizadas neste capítulo são sucintamente apresentadas nos seguintes tópicos:

- **Caracterização da peneira molecular MCM-41:** (i) difração de raios-X, (ii) espectroscopia de absorção na região do infravermelho (iii) área superficial específica (BET) e porosidade, (iv) microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados e (v) potencial zeta.
- **Síntese e caracterização das nanopartículas de hidróxido de cálcio- $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$:** (i) síntese, (ii) difração de raios-X, (iii) microscopia eletrônica de transmissão, (iv) microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados, (v) espectroscopia por energia dispersiva de raios-X, (vi) espectroscopia de absorção na região do infravermelho, (vii) potencial zeta e (viii) análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 .
- **Caracterização do hidróxido de cálcio comercial Ca(OH)_2 :** (i) difração de raios-X, (ii) espectroscopia de absorção na região do infravermelho, (iii) análise termogravimétrica em atmosfera de N_2 e (iv) microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados.
- **Preparação e caracterização dos compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$:** (i) síntese, (ii) difração de raios-X, (iii) microscopia eletrônica de transmissão e (iv) microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados.

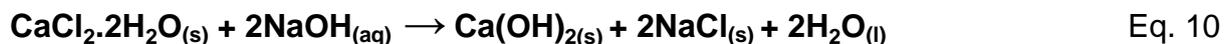
6.1.2. Síntese de Nanopartículas de Hidróxido de Cálcio [Ca(OH)₂NPs]

Para obtenção das nanopartículas de hidróxido de cálcio foi adaptado o método de precipitação empregando o precursor CaCl₂.2H₂O e o etilenoglicol como surfactante (Salvadori e Dei, 2001; Giorgi et al., 2009). O procedimento para obtenção de 4,5 g de Ca(OH)₂NPs é descrito nas seguintes etapas: (i) dissolução de 9,0 g do cloreto de cálcio dihidratado em 60 mL de etilenoglicol (em recipiente vedado), (ii) a mistura ficou por 15 min no ultrassom a temperatura de 90°C, (iii) adição de 100 mL, gota a gota, da solução de Na(OH) (1,38 mol L⁻¹), (iv) a mistura ficou no ultrassom por 15 min, (v) deixou-se a mistura decantar por 12 h, (vi) com auxílio de uma bomba a vácuo filtrou-se a mistura e lavou-se com água destilada várias vezes, visando à remoção de NaCl e etilenoglicol, (vii) a amostra foi acondicionada em um tubo falcon vedado, colocada em uma garrafa térmica e adicionou-se o nitrogênio líquido, (viii) deixou-se a amostra congelando por 10 min, (ix) antes de colocar a amostra em um liofilizador Savant Mdulyo D - Freeze Dryer (Figura 38), retirou-se a tampa do tubo falcon, vedando-o com um papel de filtro, (x) o processo de liofilização foi realizada durante 48 h, a pressão reduzida de 717 mbar, sob vácuo e temperatura de -54°C.



Figura 38 - Liofilizador Savant Mdulyo D - Freeze Dryer(Thermo Electron Corp).

A reação envolvida nesta síntese é apresentada na equação 10 (Mirghiasi et al., 2014; Taglieri et al., 2015).



6.1.3. Peneira Molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 (*Mobil Composition of Mater* N° 41) foi cedida pelo Laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG (GRUTAM). A metodologia adotada na síntese da MCM-41 pelo GRUTAM é indicada no anexo desta Tese.

6.1.4. Preparação dos Compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$

As nanopartículas de Ca(OH)_2 foram suportadas nas matrizes porosas MCM-41 (elevada quantidade de mesoporos) e CA8253h (elevada quantidade de microporos) identificado no nome dado ao compósito como CA. A escolha da amostra CA8253h ocorreu devido a sua elevada área superficial específica, maior quantidade de mesoporos e menor valor de potencial zeta, entre as amostras de CAs.

Os compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ foram preparados na proporção 1:1 m/m de CA e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, assim como 1:1 m/m de MCM-41 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, de acordo com as seguintes etapas: (i) previamente uma solução de $0,0135 \text{ mol L}^{-1}$ (1 mg mL^{-1}) de $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ em etanol absoluto foi preparada através da dispersão das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ (20-240 mg) em etanol absoluto (20-240 mL) em temperatura de 25°C e sob agitação no ultrassom por 15 min, (ii) adicionou-se a massa de CA ou MCM-41 (20-240 mg), (iii) a mistura permaneceu em ultrassom por 15 min em temperatura de 25°C e (iv) a amostra foi seca durante 12 h em estufa a 130°C .

6.2. Resultados e Discussões

6.2.1. Caracterização da MCM-41

6.2.1.1. Difração de Raios-X

O difratograma de raios-X da peneira molecular MCM-41 é apresentado na Figura 39.

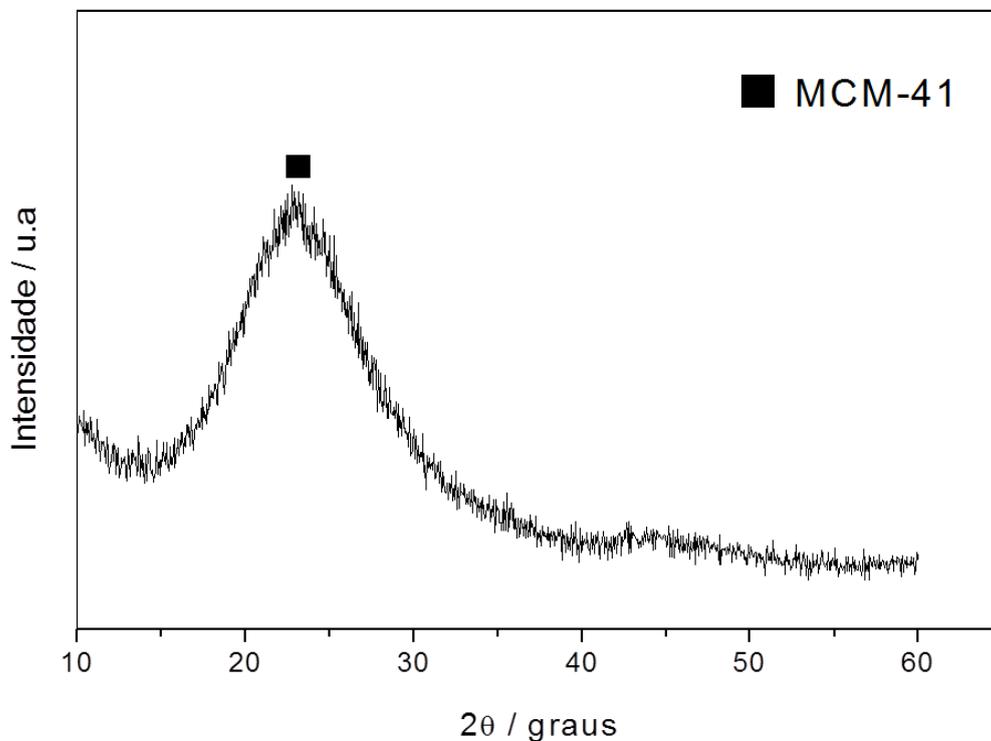


Figura 39 – Difratograma de raios-X da amostra de MCM-41.

O difratograma de raios-X da amostra de MCM-41, Figura 39, apresentou um pico, localizado na faixa entre 15° a 35° , com intensidade máxima em aproximadamente $2\theta/\text{graus} = 24^\circ$. Observa-se também, na Figura 39, que devido à varredura do equipamento de DRX ter sido realizada de 10° a 70° não foi possível

identificar possíveis picos característicos do arranjo hexagonal de poros da MCM-41, que são detectados em ângulos inferiores a 10° (Yasutaka et al., 2011).

6.2.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Na Figura 40 é mostrado o espectro de absorção na região do infravermelho da MCM-41.

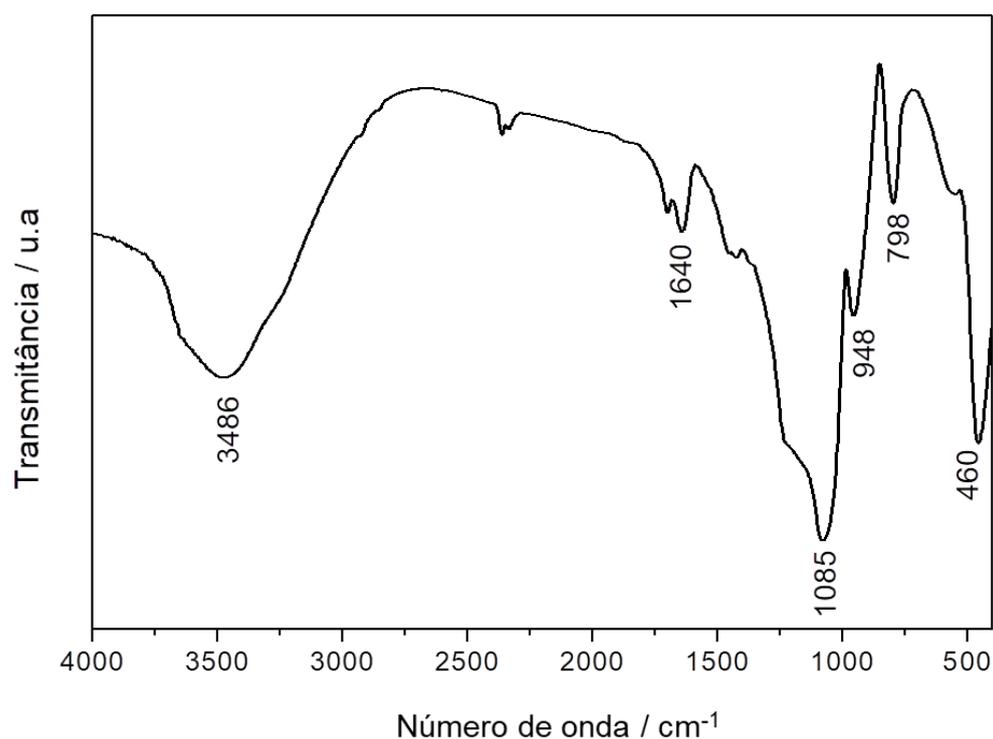


Figura 40 - Espectro de absorção na região do infravermelho da amostra de MCM-41, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

O espectro, Figura 40, apresentou as seguintes bandas de absorção (Wang et al., 2009; Yang et al., 2010): 460 cm^{-1} , vibração de flexão do grupo Si-O-Si; 798 cm^{-1} , estiramento simétrico Si-O-Si; 948 cm^{-1} , vibração simétrica Si-OH; 1085 cm^{-1} , estiramento assimétrico Si-O-Si; 1640 cm^{-1} , vibração de moléculas de água e uma banda intensa em 3486 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento O-H, associado ao grupo silanol (Si-O-H) ou a molécula de água.

6.2.1.3. Determinação da Área Superficial Específica e Porosidade

A isoterma de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K da amostra MCM-41 é apresentada na Figura 41.

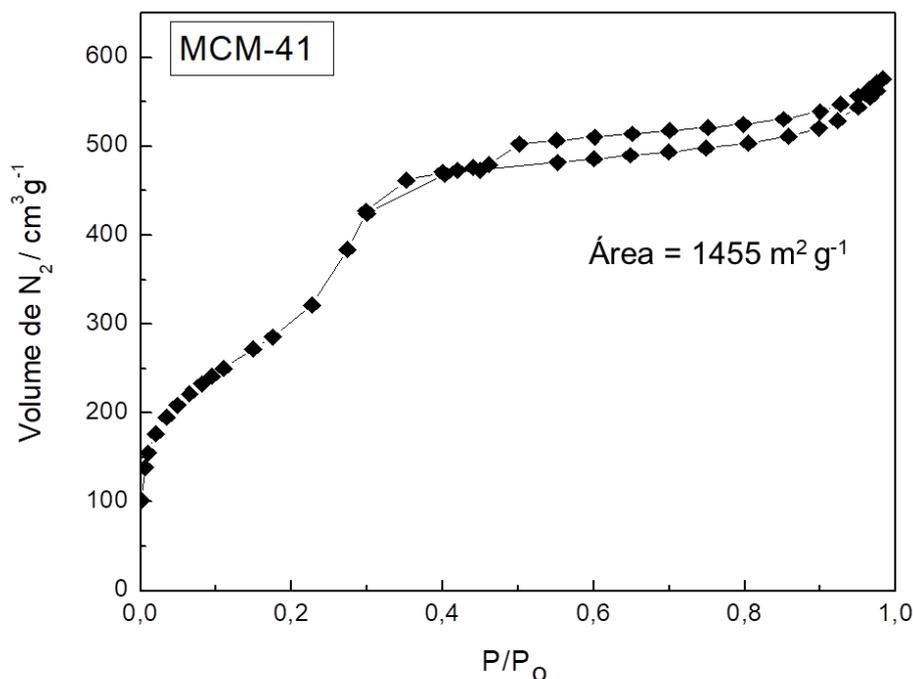


Figura 41 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ da amostra de MCM-41.

A Figura 41 mostra que a MCM-41 apresenta uma isoterma de adsorção/dessorção característica de material que possui elevado teor de mesoporos, pois nota-se que maiores volumes de N₂ são adsorvidos em pressões mais elevadas (acima de 0,2 P/P₀) típico de material com elevada quantidade de mesoporos.

A MCM-41 apresentou área superficial específica total de 1455 m² g⁻¹, volume de microporos de 0,526 cm³ g⁻¹, volume de mesoporos de 0,345 cm³ g⁻¹ e diâmetro médio de poros de 20,1 Å.

6.2.2. Síntese das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$

As condições experimentais utilizadas na síntese das nanopartículas de hidróxido de cálcio através do método de precipitação são apresentadas na Figura 42.

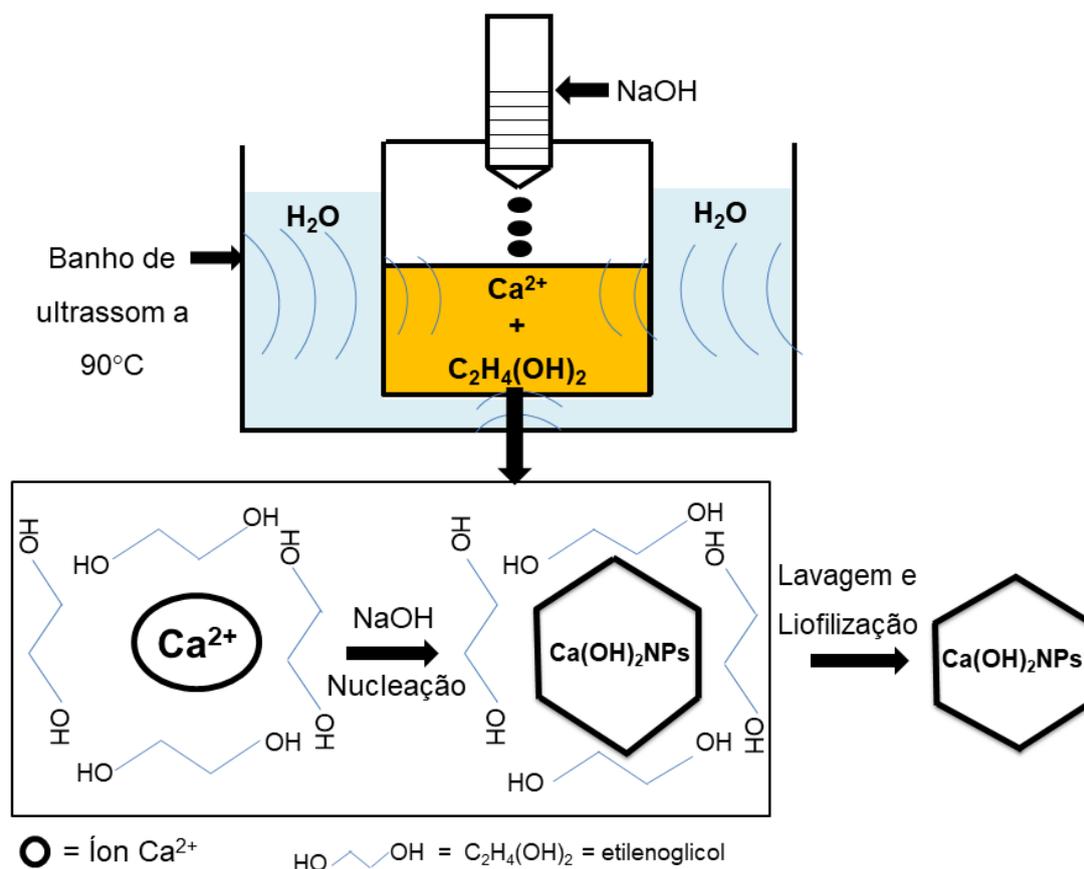


Figura 42 - Esquema simplificado de síntese das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ utilizando o método de precipitação (Adaptado de Darroudi et al., 2016).

O processo de formação das nanopartículas de hidróxido de cálcio, ilustrado na Figura 42, apresenta as seguintes etapas (Darroudi et al., 2016): (i) o íon Ca^{2+} é circundado pelas moléculas do etilenoglicol, (ii) o hidróxido de sódio, adicionado gota a gota, após a hidrólise, libera o íon hidroxila, (iii) nucleação e precipitação das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ e (iv) após lavagem para a remoção do etilenoglicol e NaCl , as

nanopartículas foram liofilizadas por 48 h, obtendo-se $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ em fase cristalina.

6.2.3. Caracterização das Amostras Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$

Na Figura 43 são apresentadas as imagens das amostras Ca(OH)_2 comercial, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ e dos compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$, preparados na proporção 1:1 m/m de matrizes porosas e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$.

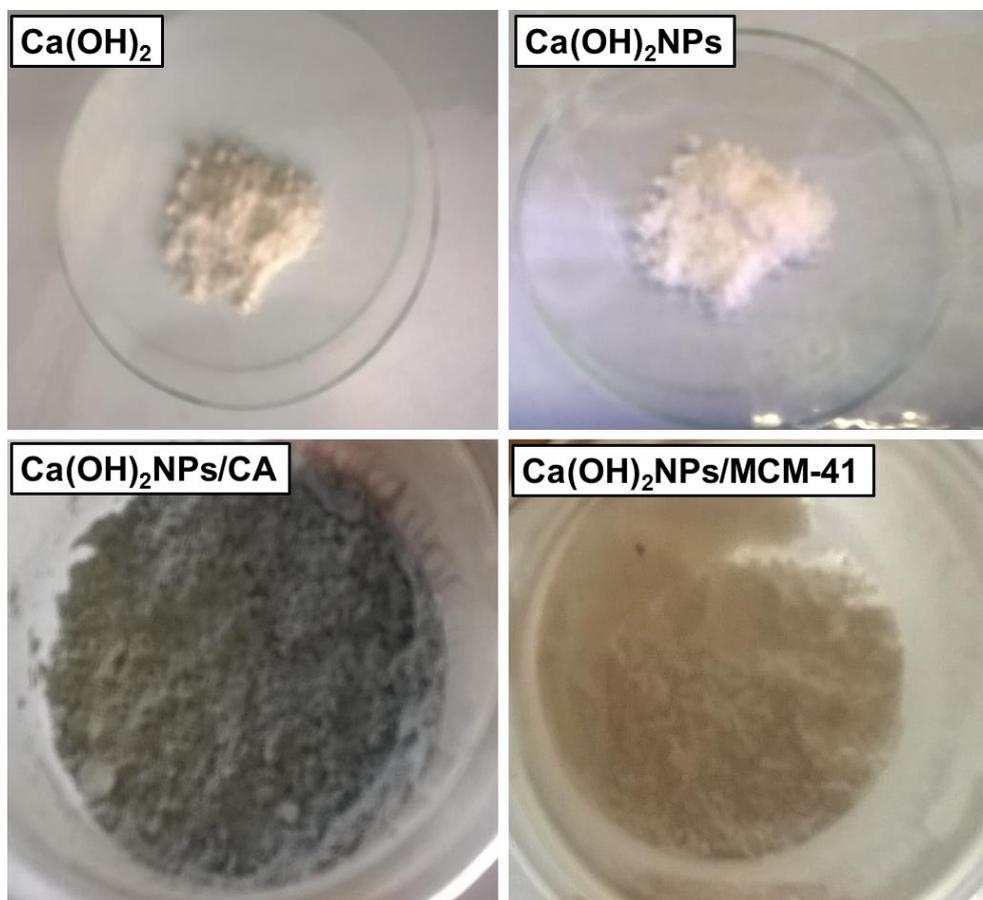


Figura 43 - Amostras de Ca(OH)_2 comercial, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$.

6.2.3.1. Difração de Raios-X

As amostras Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ foram caracterizadas por difração de raios-X, Figura 44.

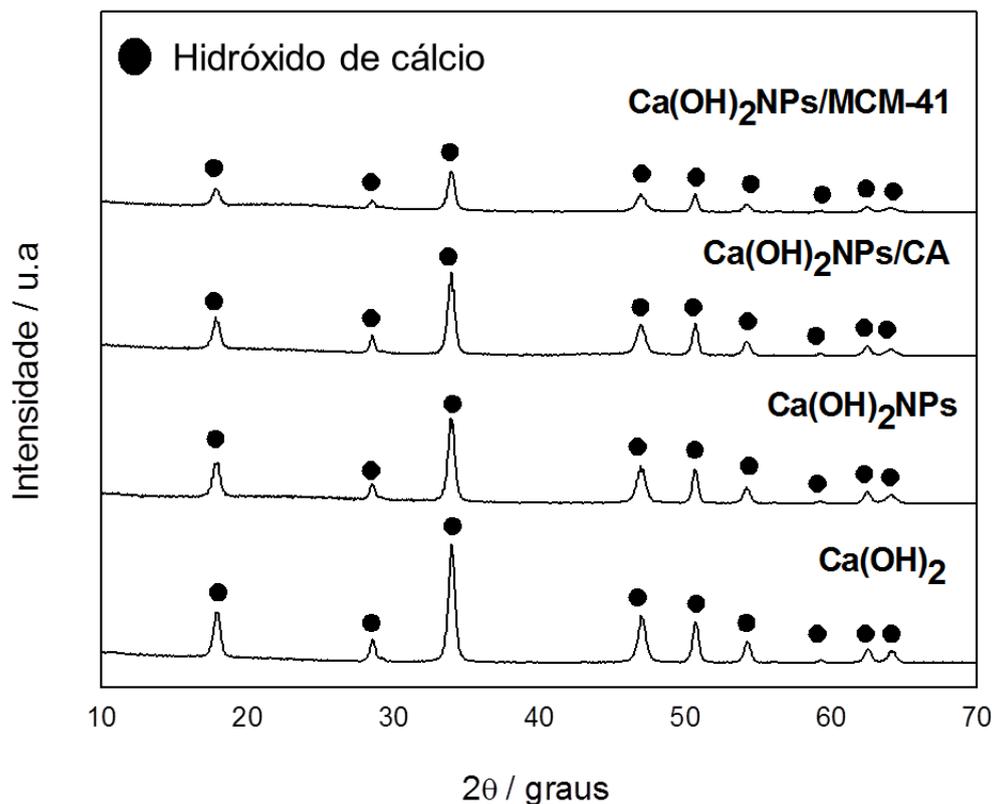


Figura 44 - Difrátogramas de raios-X das amostras Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{CA/Ca(OH)}_2\text{NPs}$ e $\text{MCM-41/Ca(OH)}_2\text{NPs}$.

Nos difratogramas, Figura 44, comprovou-se que em todas as amostras são identificados 9 picos característicos do hidróxido de cálcio, associados aos planos cristalinos (001), (100), (011), (012), (110), (111), (200), (201) e (112), correspondendo a $2\theta/\text{graus} = 17,85; 28,54; 33,96; 46,99; 50,69; 54,23; 59,28; 62,50$ e $64,13^\circ$ (JCPDS 84-1272). Assim é possível concluir que a metodologia de síntese de hidróxido de cálcio, usada neste trabalho, mostrou-se eficiente, assim como a sua inserção no carvão ativado do endocarpo de macaúba e na MCM-41, conforme difratogramas das amostras $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$.

6.2.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ e dos compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$, sintetizadas neste trabalho, podem ser visualizadas nas micrografias obtidas com MET, conforme Figura 45.

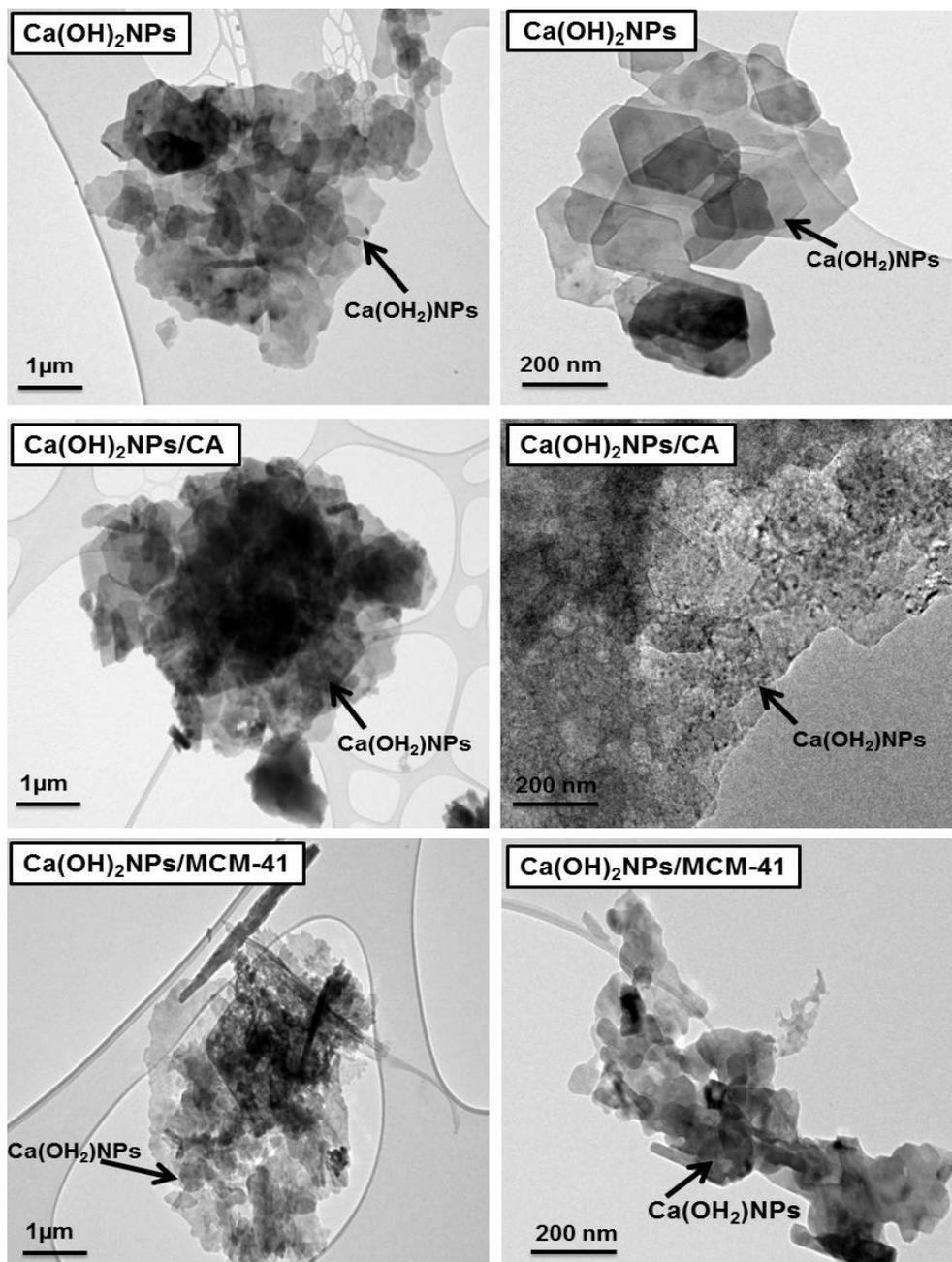


Figura 45 - Micrografias obtidas com MET das amostras $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$.

As micrografias mostradas na Figura 45 confirmam que no processo utilizado de síntese das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ ocorreu a formação de cristalitos de hidróxido de cálcio, que apresentam-se como cristais com geometrias hexagonais sobrepostas de diversos tamanhos, na faixa de nanômetros. Resultados similares também foram descritos na literatura por: (i) Salvadori e Dei (2001) obtiveram nanopartículas de hidróxido de cálcio utilizando o precursor $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o surfactante etilenoglicol, produzindo partículas de Ca(OH)_2 com geometrias hexagonais e tamanhos acima de 200 nm; (ii) Taglieri et al. (2014) nos seus ensaios com o precursor $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e o surfactante triton X-100, éter mono[p-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenílico] de polietilenglicol, sintetizaram nanopartículas de hidróxido de cálcio com geometrias hexagonais com tamanhos entre 20-300 nm e (iii) Darroudi et al. (2016) sintetizaram nanopartículas de hidróxido de cálcio empregando como precursor o $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e como surfactante a gelatina Tipo I, obtendo nanopartículas de Ca(OH)_2 com geometrias hexagonais e tamanhos entre 600-650 nm

As nanopartículas de hidróxido de cálcio foram suportadas nas matrizes CA e MCM-41, na forma de cristais com geometrias hexagonais, com morfologias semelhantes às $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ previamente sintetizadas, conforme mostram as micrografias das amostras $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ apresentadas na Figura 45. As $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ suportadas apresentaram partículas com tamanhos na faixa de nanômetros, conforme o esperado.

6.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura de Feixe de Íons Focalizados (MEV-FIB)

Na Figura 46 são apresentadas as micrografias obtidas com MEV-FIB das amostras Ca(OH)_2 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$.

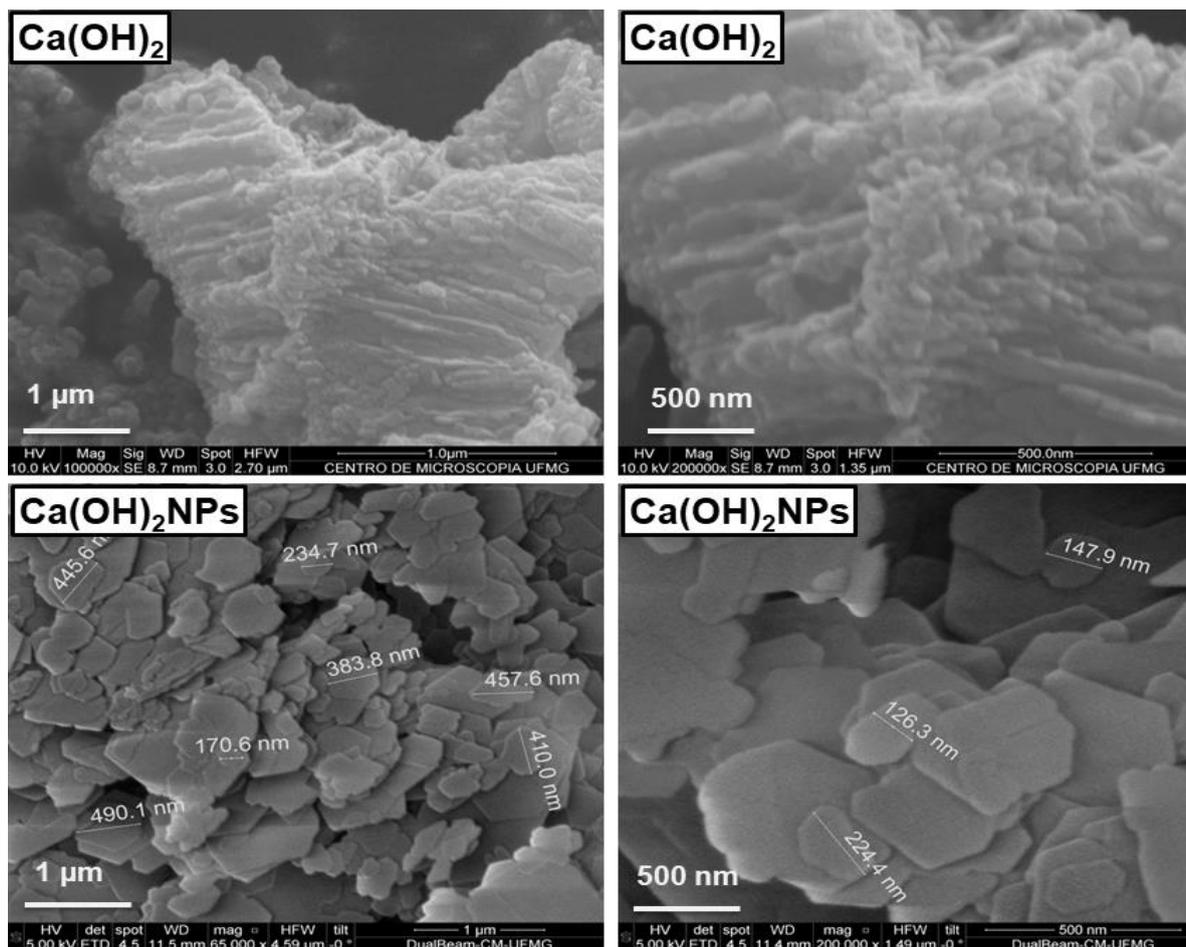


Figura 46 - Micrografias obtidas com MEV-FIB das amostras Ca(OH)_2 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$.

As micrografias apresentadas na Figura 46 mostram com nitidez que o Ca(OH)_2 comercial possui estrutura densa e se encontra na forma de aglomerados de partículas.

Em concordância com as imagens obtidas por MET, Figura 45, observou-se que as nanopartículas de hidróxido de cálcio, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ (Figura 46), sintetizadas pela metodologia de precipitação e agitação ultrassônica, apresentaram homogeneidade no formato de cristais hexagonais, extremamente finos, elevada heterogeneidade de tamanho, sendo possível identificar agregados sobrepostos de nanopartículas entre 126 a 490 nm.

Na Figura 47 são apresentadas as micrografias obtidas com MEV-FIB das matrizes CA, MCM-41 e dos compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$.

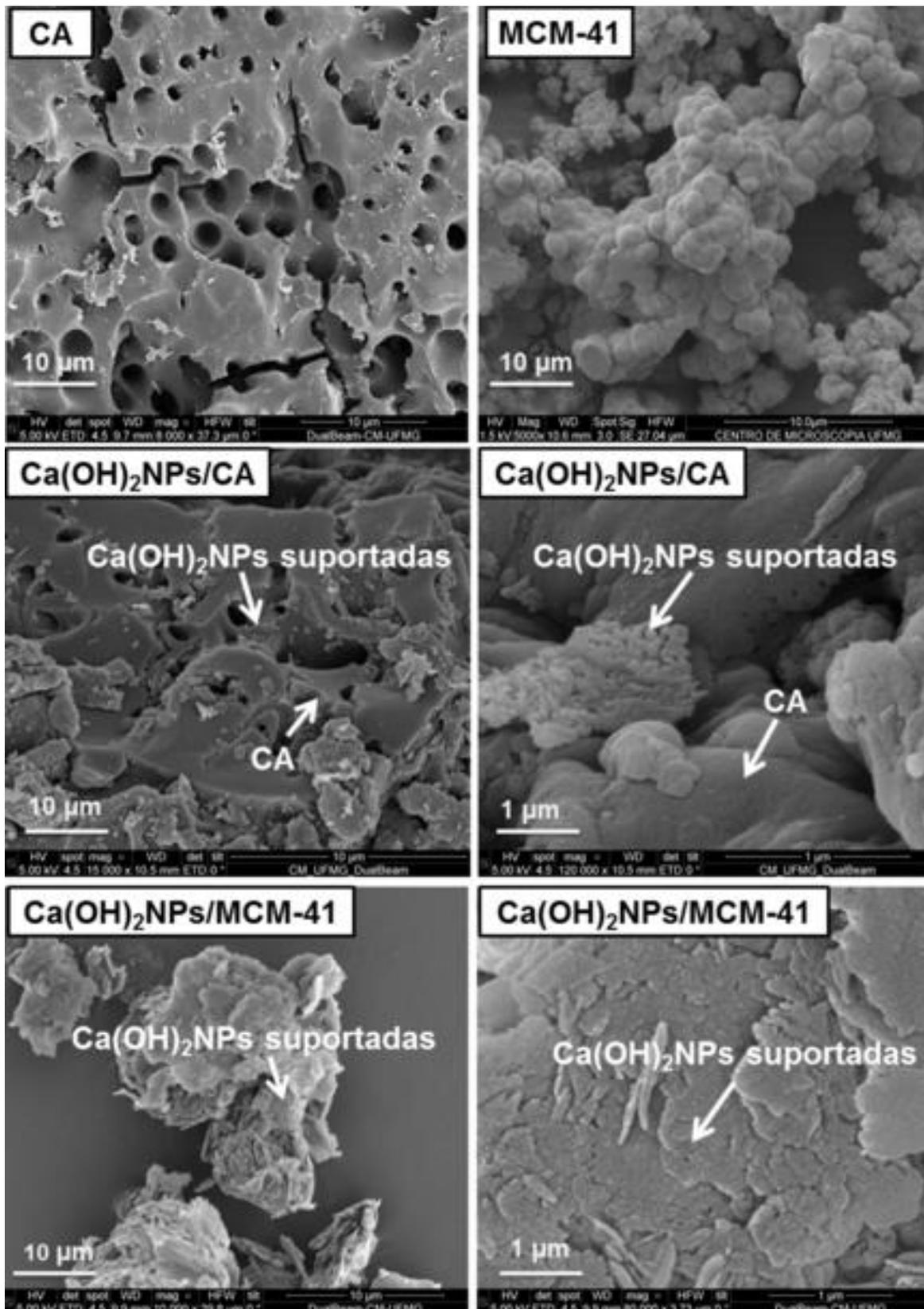


Figura 47 - Micrografias obtidas com MEV-FIB das matrizes CA, MCM-41 e dos compostos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$.

Na Figura 47 é possível observar que o processo de dispersão das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ em carvão ativado (amostra $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$) e MCM-41 (amostra $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$), conforme proposto neste estudo, utilizando etanol absoluto como dispersante, agitação ultrassônica e impregnação a baixa temperatura (130°C), mostrou-se promissor. As $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ obtidas estão dispostas nas superfícies do CA e da MCM-41, conforme discutido anteriormente para as imagens de MET (Figura 45).

O compósito $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ apresentou maior dispersão das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ em sua superfície externa, conforme micrografias apresentadas na Figura 47, possivelmente associado à dificuldade que as nanopartículas possuem em coalescerem em superfícies altamente irregulares. A análise da Figura 47 mostrou que no compósito $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ as $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ estão formando agregados sobre a superfície da MCM-41, fato esperado, pois a peneira molecular MCM-41 apresenta uma superfície externa mais uniforme, que favorece a coalescência das nanopartículas de hidróxido de cálcio, que são altamente instáveis.

Assim, o uso dos materiais porosos MCM-41 e CA, principalmente com estruturas superficiais irregulares (CA), reduziu a possibilidade de aglomeração das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, acarretando em dispersão com maior área superficial, minimizando a possibilidade de fusão de superfícies adjacentes das nanopartículas.

A localização superficial e dispersão das nanopartículas de hidróxido de cálcio nos compósitos são necessárias em processos de remoção de moléculas com elevado tamanho, pois o processo de remoção ocorrerá prioritariamente através de interações com as superfícies desses materiais.

6.2.3.4. Potencial Zeta

Os valores de potencial zeta devem estar na faixa acima de +30 mV ou inferiores -30 mV, para que a suspensão seja fisicamente estável e estabilizada por

suas repulsões eletrostáticas. Sistemas que apresentam valores de potenciais zeta nesta faixa possuem energia suficiente para que as partículas consigam se repelir, evitando a aglomeração (Lu e Kessler, 2006; Malvern, 2013). Os dados obtidos sugerem que a suspensão de $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ forneceu valor médio de potencial zeta de +8,30 mV, indicando que o hidróxido de cálcio em etanol absoluto apresenta relativa densidade de cargas positivas e possui pouca estabilidade na ausência de agentes estabilizantes, ou seja, possui pouca repulsão eletrostática, favorecendo a formação de agregados de $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$. A formação dos agregados destas nanopartículas foi observada nas micrografias MET e MEV-FIB (Figuras 45 e 46).

As amostras de carvão ativado do endocarpo de macaúba (CA) e MCM-41 apresentaram valores médios de potenciais zeta de -30,8 mV e -33,9 mV, respectivamente, o que possibilita, por interação eletrostática, a inserção das nanopartículas de hidróxido de cálcio nas matrizes porosas, conforme sugere o esquema apresentado na Figura 48.

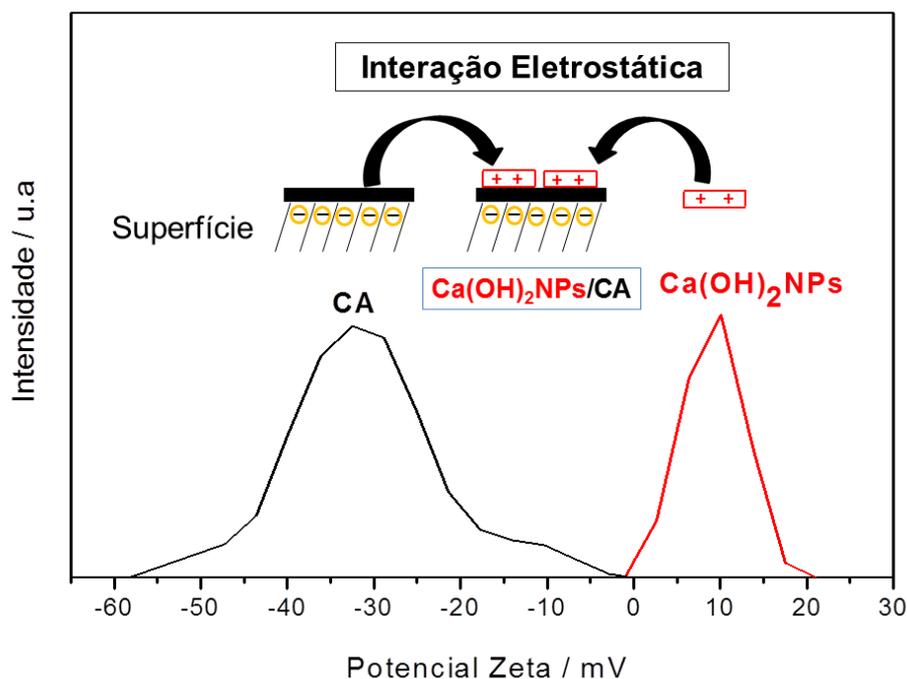


Figura 48 - Esquema de inserção das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ em matriz de CA.

6.2.3.5. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

O espectro das nanopartículas de hidróxido de cálcio oriundo da análise por energia dispersiva de raios-X é mostrado na Figura 49.

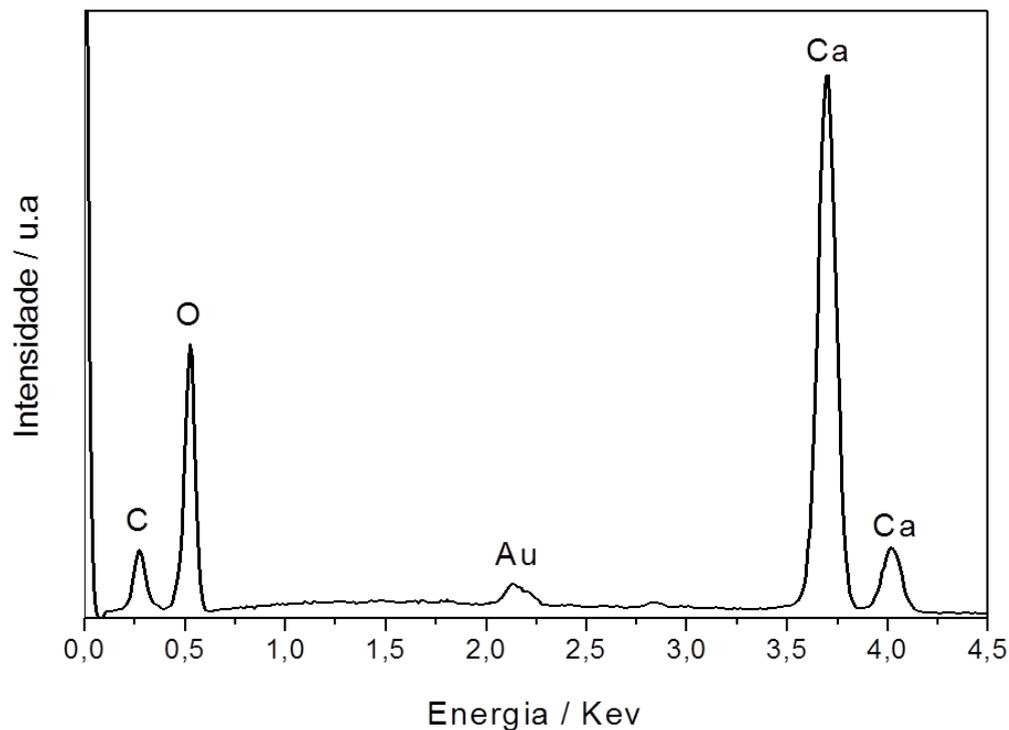


Figura 49 - Espectro de energia dispersiva de raios-X das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$.

Os elementos químicos oxigênio (46,83% m/m), cálcio (47,73% m/m), ouro (2,62% m/m) e carbono (2,82% m/m) foram identificados no espectro de EDS das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, mostrado na Figura 49. A presença do ouro deve-se ao material utilizado para metalizar as amostras antes da análise realizada. Observa-se também no espectro EDS a presença de carbono, que pode ser oriundo da fita de carbono utilizada para suporte das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ durante a análise e possivelmente devido a um processo de carbonatação durante o preparo da mostra, levando à formação de carbonato de cálcio.

6.2.3.6. Análise Termogravimétrica em N₂

A Figura 50 mostra a análise termogravimétrica das amostras Ca(OH)₂ e Ca(OH)₂NPs.

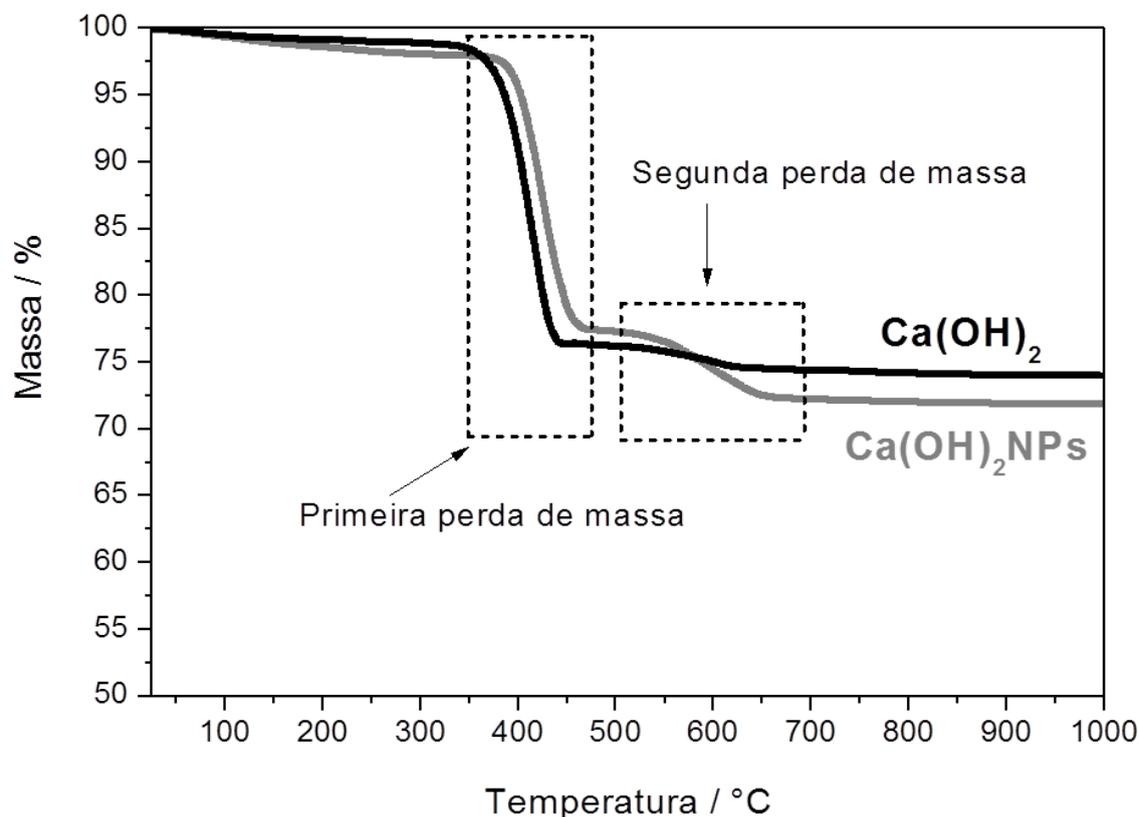
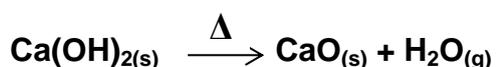


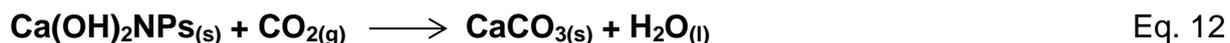
Figura 50 - Termogramas das amostras Ca(OH)₂ e Ca(OH)₂NPs (atmosfera de N₂, taxa de 10°C min⁻¹, fluxo de 50 mL min⁻¹ e cadinho de alumina).

Os termogramas mostrados na Figura 50 indicam que há dois eventos de perdas de massas em cada amostra de Ca(OH)₂ e Ca(OH)₂NPs. O primeiro evento com perda de massa de aproximadamente 24,0%, entre 350°C e 480°C, em ambas as amostras, correspondem à decomposição térmica do hidróxido de cálcio com liberação de uma molécula de H₂O, valor próximo ao teórico (24,3%), conforme equação 11 (Taglieri et al., 2015).



Eq. 11

A segunda perda de massa com valores de 1,9% para amostra Ca(OH)_2 e de 4,9% para a amostra $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, ocorreu entre 500°C e 700°C , devido às pequenas quantidades de CaCO_3 presentes nas amostras (Tang et al., 2008). A facilidade do processo de carbonatação da amostra $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ está associada à alta área superficial das nanopartículas de hidróxido de cálcio em contato com o CO_2 proveniente da atmosfera, conforme a reação descrita na equação 12.



6.2.3.7. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Ca(OH)_2 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ são apresentados na Figura 51.

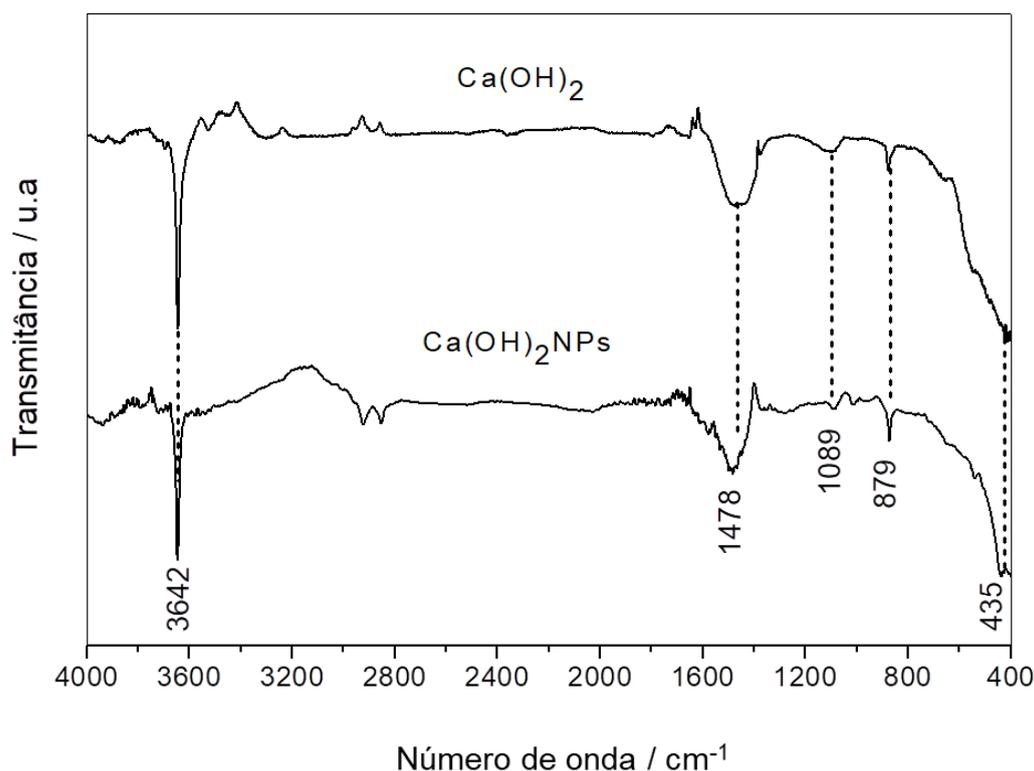


Figura 51 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Ca(OH)_2 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Na Figura 51 foi possível identificar nos espectros duas bandas características do hidróxido de cálcio, presentes nas amostras Ca(OH)_2 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, sendo a primeira em 435 cm^{-1} , atribuída à vibração do estiramento Ca-O e outra banda intensa em 3642 cm^{-1} , correspondente à vibração do estiramento O-H (Darroudi et al., 2016; Samanta et al., 2016). Nos espectros da Figura 51 é possível observar também as seguintes bandas de absorção características do carbonato de cálcio (Liu et al., 2010; Darroudi et al., 2016): 879 cm^{-1} (deformação assimétrica do grupo CO_3^{2-}), 1089 cm^{-1} (estiramento simétrico do grupo CO_3^{2-}) e em 1478 cm^{-1} (estiramento assimétrico do grupo CO_3^{2-}), possivelmente formado através do contato da amostra com o ar durante o preparo dos ensaios ou devido às condições durante o armazenamento.

6.3. Conclusões

Neste capítulo foram sintetizadas nanopartículas de hidróxido de cálcio, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ e os compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$. Algumas conclusões são apresentadas:

- ✓ As $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ sintetizadas apresentaram formatos de nanocristais hexagonais e finos com tamanhos entre 126 a 490 nm, de acordo com as imagens de MET e MEV-FIB.
- ✓ Para os compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ sintetizados através da dispersão das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ nas matrizes porosas CA e MCM-41, na proporção 1:1 m/m, as micrografias MET e MEV-FIB mostraram que as $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ foram suportadas nas superfícies de CA e MCM-41.
- ✓ A matriz porosa de carvão ativado do endocarpo de macaúba (CA) apresentou maior capacidade de dispersão das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, comparativamente à matriz da peneira molecular MCM-41.

CAPÍTULO 07

**Ensaio de Desacidificação da Mistura
Ácido Oleico/Óleo de Soja e Produção de
Biodiesel**

7.1. Parte Experimental

7.1.1. Considerações Iniciais

As metodologias, ensaios de desacidificação e produção de biodiesel realizadas neste capítulo são sucintamente apresentados nos seguintes tópicos:

- **Caracterização do ácido oleico e da mistura 20% m/m de ácido oleico/óleo de soja:** espectroscopia de absorção na região do infravermelho.
- **Desacidificação da mistura 20% m/m de ácido oleico/óleo de soja utilizando os adsorventes carvões ativados do endocarpo de macaúba e MCM-41.**
- **Desacidificação da mistura 20% m/m de ácido oleico/óleo de soja utilizando os removedores Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$:** (i) monitoramento da formação do diéster de cálcio utilizando a espectroscopia de absorção na região do infravermelho, (ii) difração de raios-X e (iii) microscopia eletrônica de varredura de feixe de íons focalizados.
- **Produção de biodiesel de misturas 5 e 10% m/m ácido oleico/óleo de soja, previamente desacidificadas com o composto $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$:** monitoramento de sinais dos hidrogênios dos ésteres metílicos utilizando a técnica RMN ^1H .

7.1.2. Preparação e Ensaio de Desacidificação da Mistura Ácido Oleico/Óleo de Soja

Para se observar a remoção da fração ácida presente no óleo, preparou-se uma mistura de óleo de soja, cuja acidez é quase nula, com o ácido oleico, tornando ácida a mistura ácido oleico/ óleo de soja.

7.1.2.1. Mistura 20% m/m de ácido oleico/óleo de soja (AO/OS)

Procedimento: pesou 20 g de ácido oleico (AO) e adicionou a 80 g de óleo de soja (OS). Posteriormente a mistura AO/OS ficou sob agitação no agitador mecânico (300 rpm) em temperatura ambiente durante 24 h para homogeneização.

7.1.2.2. Condições de Desacidificação da Mistura AO/OS

Todos os ensaios de desacidificação realizados nesta tese foram de acordo com as seguintes condições: (i) adicionou-se em recipiente apropriado a massa de removedor a ser analisada (20-480 mg) e volume de 4,0 mL de mistura 20% m/m de ácido oleico/óleo de soja, (ii) a mistura permaneceu sob agitação no agitador mecânico a 300 rpm durante 24 h a temperatura ambiente, (iii) realizou-se a centrifugação a 8400 rpm e (iv) retirou-se uma alíquota de aproximadamente 1,0 g para análise do índice de acidez.

7.1.2.3. Índice de Acidez - Método Ca-5a-40 (AOCS)

O Índice de acidez foi determinado de acordo com o método oficial Ca 5a-40 da AOCS (*America Oil Chemist's Society*), que consiste em solubilizar a massa de ácido oleico/óleo de soja em etanol (95,0%) em temperatura de 60°C e titular com solução a 0,03 mol L⁻¹ de NaOH, previamente padronizada com biftalato de potássio (Rukunudin et al., 1998).

O cálculo do índice de acidez é determinado de acordo com a equação 13.

$$\% \text{ Ácido oleico} = [(A-B) \times M \times 28,2]/W \quad \text{Eq. 13}$$

Onde:

A = volume, mL da base usada na titulação

B = volume, mL da base utilizada na titulação em branco

M = molaridade da base, após padronização

W = massa, g da amostra

7.1.2.4. Desacidificação da Mistura AO/OS Utilizando os Carvões Ativados do Endocarpo de Macaúba e MCM-41

Os ensaios de remoção de AO utilizando como adsorvente os carvões ativados do endocarpo de macaúba (CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h, CA8253h) e peneira molecular MCM-41 foram realizados de acordo com o seguinte procedimento: (i) amostras dos adsorventes foram colocadas na estufa a 90°C durante 12 h para remover possíveis moléculas de água e CO₂ adsorvidas nas suas estruturas, (ii) posteriormente as massas de 120 mg dos adsorventes foram pesadas para os ensaios de desacidificação, correspondendo a 30 mg adsorvente/mL AO/OS.

7.1.2.5. Desacidificação da Mistura AO/OS Utilizando Ca(OH)₂, Ca(OH)₂NPs, Ca(OH)₂NPs/CA e Ca(OH)₂NPs/MCM-41

Foram realizados testes de remoção do AO utilizando diretamente Ca(OH)₂ comercial e Ca(OH)₂NPs como removentes, nas concentrações de 5, 10, 15, 30 e 60 mg/mL AO/OS.

As massas empregadas nos ensaios de remoção de AO utilizando os compósitos Ca(OH)₂NPs/CA e Ca(OH)₂NPs/MCM-41 foram de 40, 80, 120, 240 e 480 mg, correspondendo às concentrações de hidróxido de cálcio de 5, 10, 15, 30 e

60 mg/mL AO/OS, respectivamente, pois os compósitos foram preparados na proporção 1:1 m/m de matrizes porosas e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$.

A quantidade em milimoles (mmol) de AO presente na mistura inicial 20% m/m (AO/OS) foi determinada conforme o seguinte procedimento: a mistura AO/OS empregada nos ensaios foi preparada utilizando 20 g de AO ($\rho = 0,895 \text{ g mL}^{-1}$) e 80 g de OS ($\rho = 0,891 \text{ g mL}^{-1}$), logo o volume de cada componente na mistura foi determinado de acordo com sua densidade, assim os volumes de AO e OS foram 22,35 mL e 89,80 mL, respectivamente. Desta forma, a densidade da mistura AO/OS será $0,892 \text{ g mL}^{-1}$ ($100 \text{ g}/112 \text{ mL}$), assim a massa total de 4 mL da mistura AO/OS é 3,568 g. A massa de AO contida em 4,0 mL (volume padronizado em todos os ensaios de remoção) de mistura 20% m/m (AO/OS) será igual a ($0,2 \times 3,568 \text{ g} = 0,714 \text{ g}$), que corresponde a 2,53 mmol de AO em 4,0 mL de mistura AO/OS a 20% m/m.

7.1.2.6. Verificação da Formação do Dioleato de Cálcio, após Reação da Mistura 20% m/m (AO/OS) com Ca(OH)_2 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$

Adicionou-se as massas de 120 mg de Ca(OH)_2 ou $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ a 4 mL de mistura a 20% m/m de AO/OS, correspondendo à concentração de 30 mg/mL AO/OS dos removedores analisados. Posteriormente, o sólido branco precipitado foi lavado três vezes com acetona, com objetivo de remover o OS e/ou AO não reagido, logo depois as amostras foram secas em estufa a 60°C durante 24 h.

Analisou-se também a possível saponificação do óleo de soja puro, utilizando metodologia similar à de verificação de saponificação da mistura 20% m/m AO/OS, citada anteriormente, sendo utilizado óleo de soja puro, ou seja, 4 mL de OS nos ensaios.

7.1.3. Ensaio de Produção de Biodiesel

Previamente foram preparadas as misturas de 5 e 10% m/m de AO/OS para os ensaios de remoção de AO, utilizando respectivamente as massas de 100 e 200 mg de $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e volume de 4 mL de mistura AO/OS, equivalente a 12,5 e 25 mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS, durante 1 h, em temperatura ambiente e sob agitação (300 rpm). A produção de biodiesel foi realizada através da transesterificação da mistura acidificada 5% m/m AO/OS (**B_{5A}**), mistura 5% m/m AO/OS após desacidificação (**B_{5D}**), mistura acidificada 10% m/m AO/OS (**B_{10A}**) e mistura 10% m/m AO/OS após desacidificação (**B_{10D}**), sendo utilizada proporção molar de 6:1 de metanol/OS, NaOH como catalisador na proporção 1% m/m de NaOH/OS, temperatura de 75°C, durante 1 h, sob agitação (300 rpm) e posteriormente foi realizada a centrifugação a 8400 rpm. A porcentagem de conversão de ésteres metílicos foi determinada pelo RMN ¹H (Santos et al., 2015).

Misturas de biodiesel puro e óleo de soja foram utilizadas para construir uma curva de calibração com concentrações de biodiesel variando de 0 a 100%. A quantificação foi feita levando em consideração o sinal no espectro de RMN ¹H em 2,3 ppm, referente ao hidrogênio do grupo metilênico α -carbonil encontrado no triglicerídeo e no metil éster, e o sinal em 3,7 ppm referente ao grupo metóxi do metil éster, conforme Figura 52 (Gelbard et al., 1995). Dessa forma, a razão entre os sinais dos grupos metóxi/hidrogênio do grupo metilênico α -carbonil foram utilizados para a construção da curva de calibração.

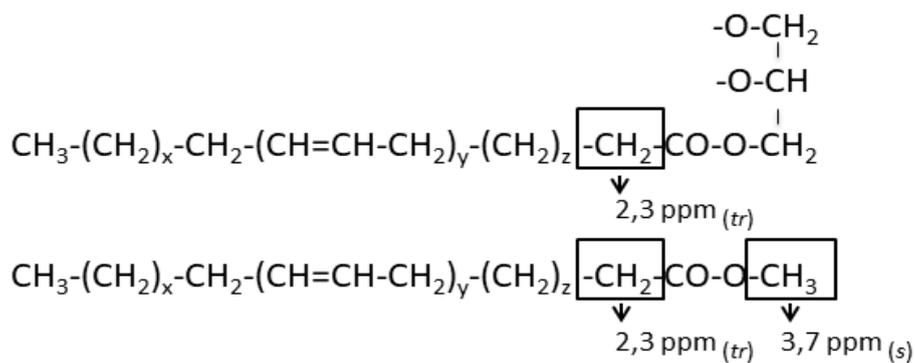


Figura 52 - Atribuições de mudanças químicas de RMN ¹H para triglicerídeos e para os ésteres metílicos (Gelbard et al., 1995).

7.2. Resultados e Discussões

7.2.1. Ensaios de Desacidificação da Mistura AO/OS Utilizando os Adsorventes CAs e MCM-41

A Figura 53 representa um esquema simplificado das condições utilizadas nos experimentos de adsorção do ácido oleico (AO), presente na mistura com óleo de soja (OS), utilizando as amostras de carvões ativados (CAs) e da peneira molecular MCM-41 como adsorventes.

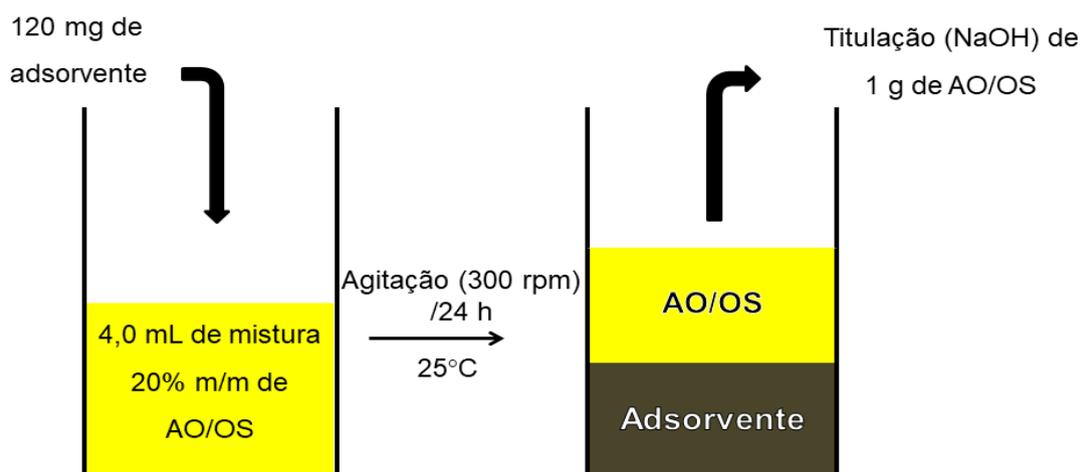


Figura 53 - Esquema de desacidificação da mistura AO/OS utilizando como adsorventes os CAs e a MCM-41.

O teor de acidez inicial, calculado por titulação, da mistura 20 m/m AO/OS foi de 20,4%. Os adsorventes CA8002h, CA8004h, CA8251h, CA8252h, CA8253h e MCM-41 indicaram que após os ensaios de adsorção as misturas AO/OS apresentaram teores de acidez de 20,4%, logo os CAs do endocarpo de macaúba e a MCM-41 estudados mostraram ser ineficientes na adsorção do AO presente na mistura AO/OS, nas condições experimentais destes ensaios.

Desta forma, conclui-se que possivelmente as interações da molécula de ácido oleico com os sítios presentes nas superfícies dos carvões ativados e peneira molecular MCM-41, principalmente sítios oxigenados, não foram suficientes para adsorver o AO. Assim, como esperado, também não ocorreu o mecanismo de difusão de AO através dos microporos dos adsorventes, pois a molécula de AO possui tamanho de aproximadamente 2,4 nm em solução (Garland et al., 2008), impossibilitando sua difusão nos microporos ($d < 2,0$ nm) dos CAs e da peneira molecular MCM-41, que correspondem a mais de 85% e 60% do volume total de poros, respectivamente.

Os ensaios de adsorção de AO utilizando os adsorventes CAs do endocarpo de macaúba e MCM-41 também sugerem que não ocorreu remoção por mecanismo de difusão de AO nos mesoporos dos adsorventes, mesmo possuindo poros acessíveis às moléculas de AO ($d > 2,4$ nm), conforme observado na distribuição BJH dos mesoporos dos carvões ativados do endocarpo de macaúba e da peneira molecular MCM-41, Figuras 54 e 55, respectivamente. Possivelmente a alta viscosidade dinâmica do ácido oleico (29,0 mPa.s a 23,9°C) e do óleo de soja (54,3 mPa.s a 23,9°C) (Noureddini et al., 1992), assim como da mistura AO/OS (20% m/m) dificultaram a difusão do ácido oleico nos poros potencialmente acessíveis.

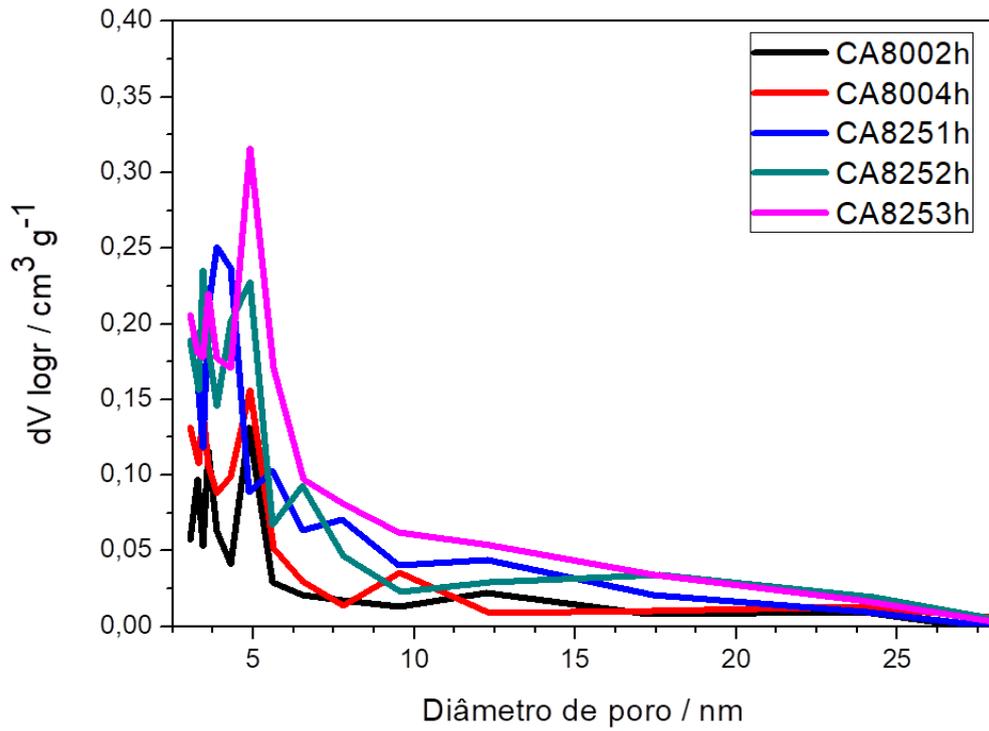


Figura 54 - Distribuição BJH dos poros das amostras de carvões ativados do endocarpo de macaúba.

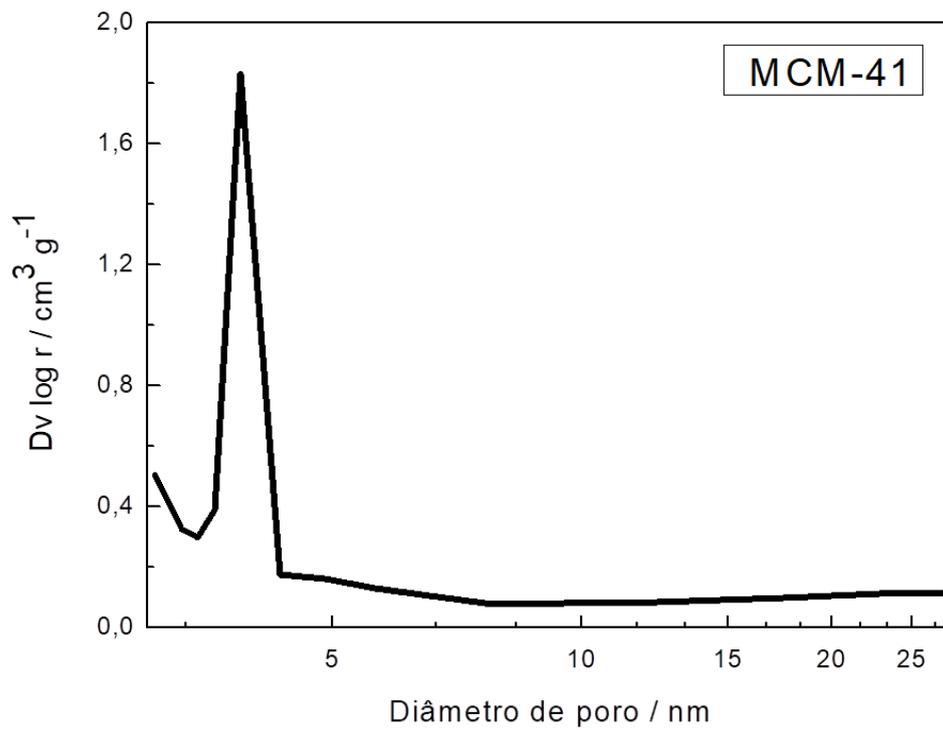


Figura 55 - Distribuição BJH dos poros da amostra de MCM-41.

7.2.2. Ensaios de Desacidificação da Mistura AO/OS Utilizando os Removentes Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$

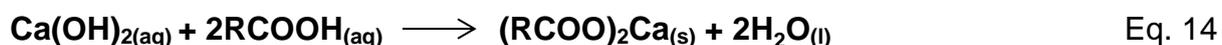
Na Tabela 09 são apresentados os teores de AO na mistura AO/OS, após os ensaios de remoção, utilizando os removentes Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$.

Tabela 09: Remoção de AO utilizando os removentes Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$, em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS).

Removente	mg hidróxido de cálcio/mL (AO/OS)	% m/m (AO/OS)	% massa de AO removido	mmol de AO removido
Ca(OH)_2	5	17,92 ± 0,17	12,18 ± 0,84	0,31 ± 0,02
	10	16,12 ± 0,24	20,94 ± 1,19	0,53 ± 0,03
	15	14,25 ± 0,40	30,13 ± 1,96	0,76 ± 0,05
	30	8,84 ± 0,30	56,68 ± 1,47	1,44 ± 0,04
	60	1,93 ± 0,29	90,54 ± 1,41	2,29 ± 0,04
$\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$	5	17,01 ± 0,33	16,71 ± 1,63	0,42 ± 0,04
	10	13,96 ± 0,10	31,58 ± 0,51	0,80 ± 0,01
	15	11,38 ± 0,33	44,19 ± 1,61	1,12 ± 0,04
	30	3,55 ± 0,24	82,09 ± 1,20	2,08 ± 0,03
	60	1,53 ± 0,19	92,49 ± 0,95	2,34 ± 0,02
$\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$	5	16,36 ± 0,29	19,82 ± 1,44	0,50 ± 0,04
	10	12,91 ± 0,16	36,72 ± 0,81	0,93 ± 0,02
	15	9,51 ± 0,12	53,37 ± 0,59	1,35 ± 0,01
	30	3,38 ± 0,26	83,42 ± 1,26	2,11 ± 0,03
	60	0,07 ± 0,00	99,65 ± 0,00	2,52 ± 0,00
$\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$	5	17,15 ± 0,15	15,91 ± 0,72	0,40 ± 0,02
	10	14,62 ± 0,17	28,33 ± 0,84	0,72 ± 0,02
	15	12,35 ± 0,15	39,45 ± 0,76	1,00 ± 0,01
	30	5,33 ± 0,10	73,86 ± 0,48	1,87 ± 0,01
	60	2,25 ± 0,18	88,94 ± 0,87	2,25 ± 0,02

Branco = mistura AO/OS com teor de acidez de 20,4%

Os resultados apresentados na Tabela 09 indicaram que o hidróxido de cálcio é eficiente na remoção do AO presente na mistura com OS. De acordo com a literatura, na reação do AO com hidróxido de cálcio ocorrem formações do dioleato de cálcio e água, conforme equação 14 (Wang et al., 2008; Jiang et al., 2011).



Onde R = CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₆CH₂-

Conforme mostrado na Tabela 09, evidencia-se que utilizando as mesmas concentrações de hidróxido de cálcio (60 mg/mL AO/OS) é possível reduzir a acidez da mistura AO/OS de 20,4% para 0,07%, 1,53%, 1,93% e 2,25%, utilizando respectivamente os removentes Ca(OH)₂NPs/CA, Ca(OH)₂NPs e Ca(OH)₂ e Ca(OH)₂NPs/MCM-41.

Os dados de remoção de AO apresentado na Tabela 09 foram dispostos em um gráfico de redução da acidez da mistura AO/OS, em função das concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS) utilizadas dos removentes nos ensaios, conforme apresentado na Figura 56.

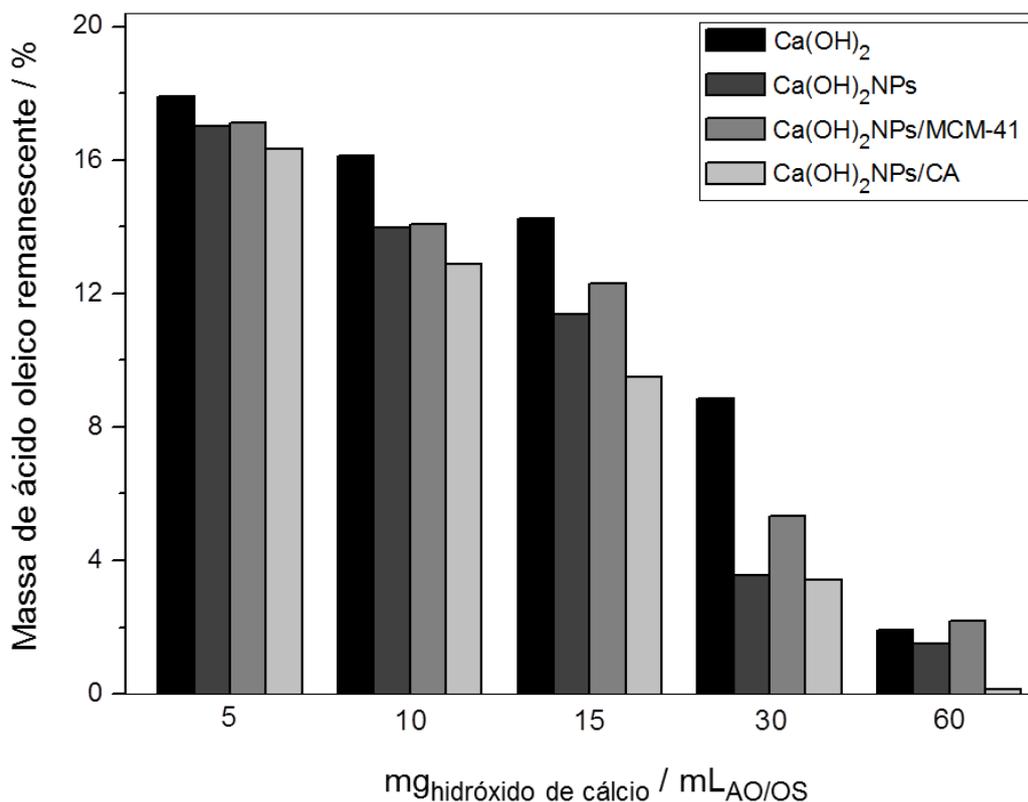


Figura 56 - Teor de AO remanescente na mistura AO/OS após ensaios de remoção utilizando Ca(OH)₂, Ca(OH)₂NPs, Ca(OH)₂NPs/MCM-41 e Ca(OH)₂NPs/CA, em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS).

Conforme observado na Figura 56 o índice de acidez presente inicialmente na mistura AO/OS (20,4%) reduziu com o aumento das concentrações dos removedores, como era esperado, pois estão sendo disponibilizados mais sítios do íon Ca⁺² com probabilidade de reagir com a hidroxila presente no grupo funcional carboxila do AO.

A análise da Figura 56 permite afirmar que utilizando as mesmas concentrações de hidróxido de cálcio (5-60 mg/mL AO/OS) o compósito Ca(OH)₂NPs/CA mostrou ser mais eficiente na capacidade de remoção de AO, presente na mistura AO/OS, comparativamente aos removedores Ca(OH)₂, Ca(OH)₂NPs e Ca(OH)₂NPs/MCM-41. Isto ocorre possivelmente devido ao fato da matriz de CA possuir maior capacidade de dispersão das Ca(OH)₂NPs, aumentando a probabilidade do íon Ca²⁺ reagir com a hidroxila presente no AO. A melhor dispersão das Ca(OH)₂NPs na matriz CA pode ser observado nas imagens obtidas

com MEV-FIB (Figura 47), comparativamente às nanopartículas que estão mais aglomeradas nos removens $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ (Figura 46), $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ (Figura 47) e ao Ca(OH)_2 que apresenta uma estrutura densa e na forma de aglomerados (Figura 46).

O estudo da formação do dioleato de cálcio, obtido após reação do AO com hidróxido de cálcio (equação 14), foi feito através da análise do sólido branco precipitado utilizando IV, DRX e MEV-FIB.

Em um primeiro momento foram identificadas as bandas características de absorção na região do infravermelho do AO e da mistura 20% m/m AO/OS, conforme apresentado na Figura 57.

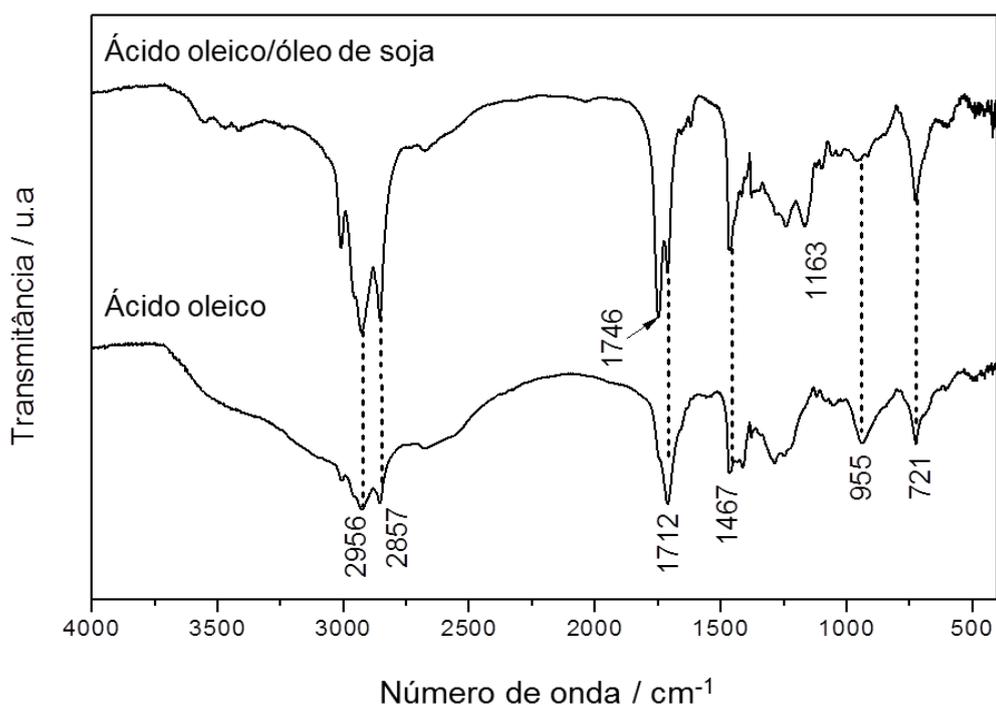


Figura 57 - Espectros de absorção na região do infravermelho do AO e da mistura 20% m/m AO/OS, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Nos espectros apresentados na Figura 57 foram observadas as seguintes bandas de absorção presentes no AO e na mistura AO/OS (Silva, 2005; Santos et

al., 2012): 721 cm^{-1} , deformação angular assimétrica no plano do grupo CH_2 ; 955 cm^{-1} , deformação angular assimétrica fora do plano do grupo C-H ; 1467 cm^{-1} , deformação angular assimétrica no plano do CH_2 do grupo metileno; 2857 cm^{-1} , estiramento assimétrico CH_2 do grupo metileno; 2956 cm^{-1} , estiramento simétrico CH_2 do grupo metileno. O AO também apresenta uma banda de absorção na região de 1712 cm^{-1} , referente ao estiramento do grupo funcional carbonila (C=O), característico do ácido carboxílico (Perígolo et al., 2017). O OS apresenta também as bandas características do grupo éster na região de 1163 cm^{-1} e 1746 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos estiramentos dos grupos C-C(C=O)-O e C=O , presentes nos triglicerídeos (Silva, 2005; Santos et al., 2012). Assim é possível monitorar a formação do carboxilato de cálcio através da redução da intensidade da banda localizada em 1712 cm^{-1} (C=O) do ácido carboxílico, característica dos ácidos graxos livres.

Na Figura 58, de forma ampliada, são indicadas as bandas de absorção correspondentes aos estiramentos da ligação C=O , presentes nos grupos ésteres do óleo de soja (1746 cm^{-1}) e no ácido oleico (1712 cm^{-1}).

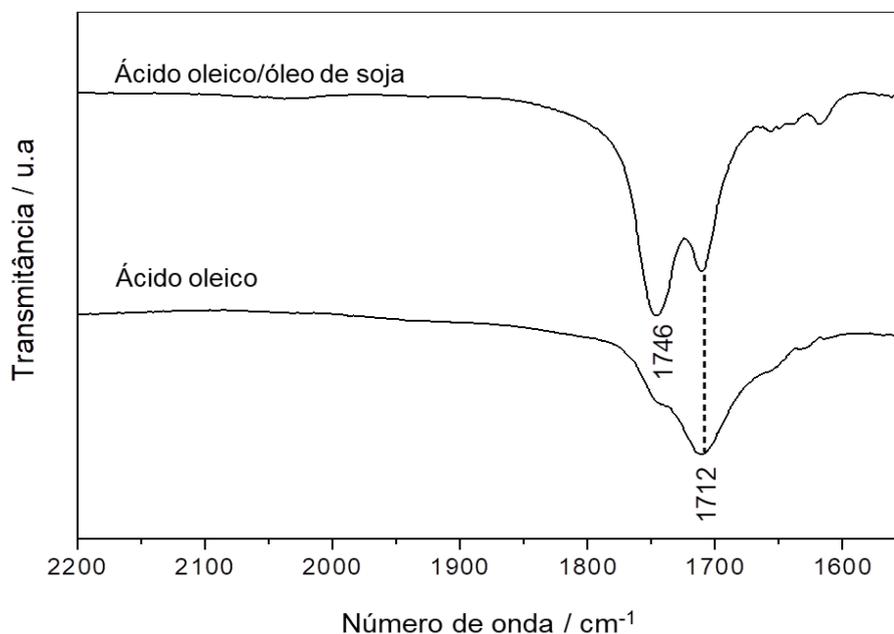


Figura 58 - Espectros de absorção na região do infravermelho do AO e da mistura 20% m/m AO/OS, ampliados na região entre 2200 a 1550 cm^{-1} .

A formação do dioleato de cálcio e a possível saponificação do OS foram monitoradas após os ensaios de remoção, utilizando o Ca(OH)_2 e o $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ para a concentração de 30 mg/mL (hidróxido de cálcio/AO/OS). Os sólidos brancos obtidos após os ensaios foram lavados com acetona para remoção do AO e OS não reagidos, posteriormente as amostras foram secas e analisadas.

Na Figura 59 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos obtidos das misturas Ca(OH)_2 /(AO/OS) e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ /(AO/OS).

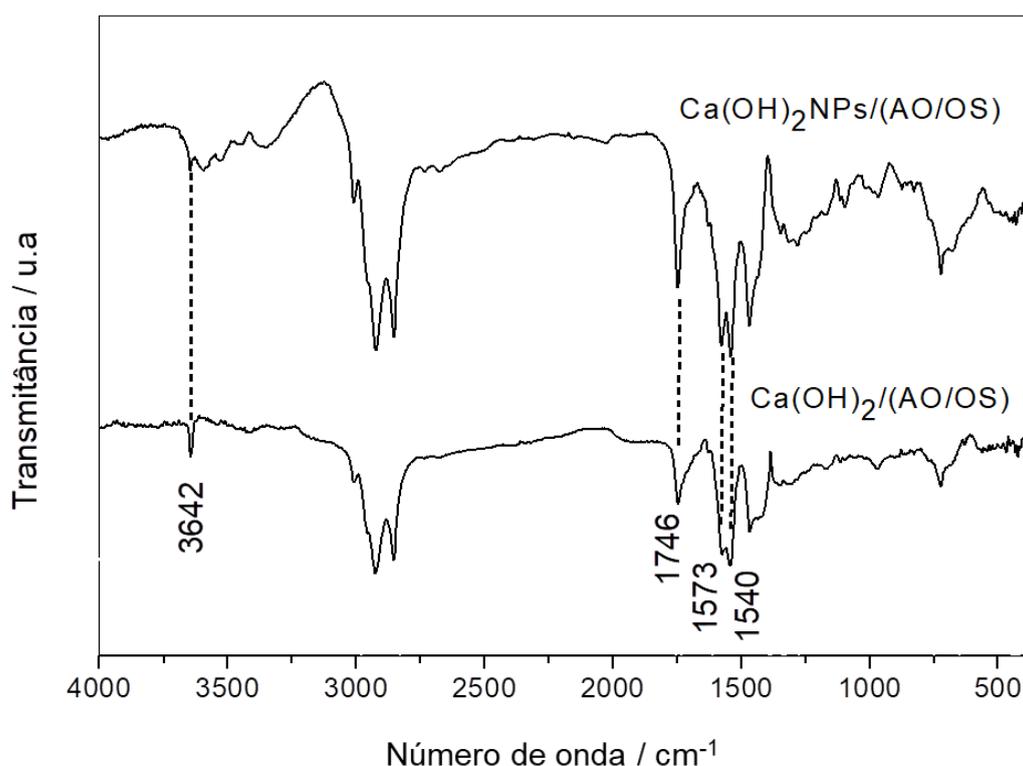


Figura 59 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos obtidos das misturas Ca(OH)_2 /(AO/OS) e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ /(AO/OS), na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Conforme pode ser observado nos espectros da Figura 59, os sólidos obtidos das misturas Ca(OH)_2 /(AO/OS) e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ /(AO/OS) apresentaram as bandas de absorção características do dioleato de cálcio em 1540 cm^{-1} e 1573 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de estiramento assimétrico do RCOO-Ca-OOCR

(Mathur e Moudgil, 1994; Lee e Condrate, 1999; Young e Miller, 2000). Verificaram-se também bandas de absorção em 3642 cm^{-1} e 1746 cm^{-1} , que são respectivamente características do estiramento O-H do hidróxido de cálcio e do estiramento C=O presente nos triglicerídeos, logo é possível dizer que o sólido possui além do dioleato de cálcio, traços de hidróxido de cálcio não reagido e presença de óleo de soja impregnado.

Na Figura 60 são ampliadas as regiões de formações das bandas de absorção características do dioleato de cálcio (1540 cm^{-1} e 1573 cm^{-1}).

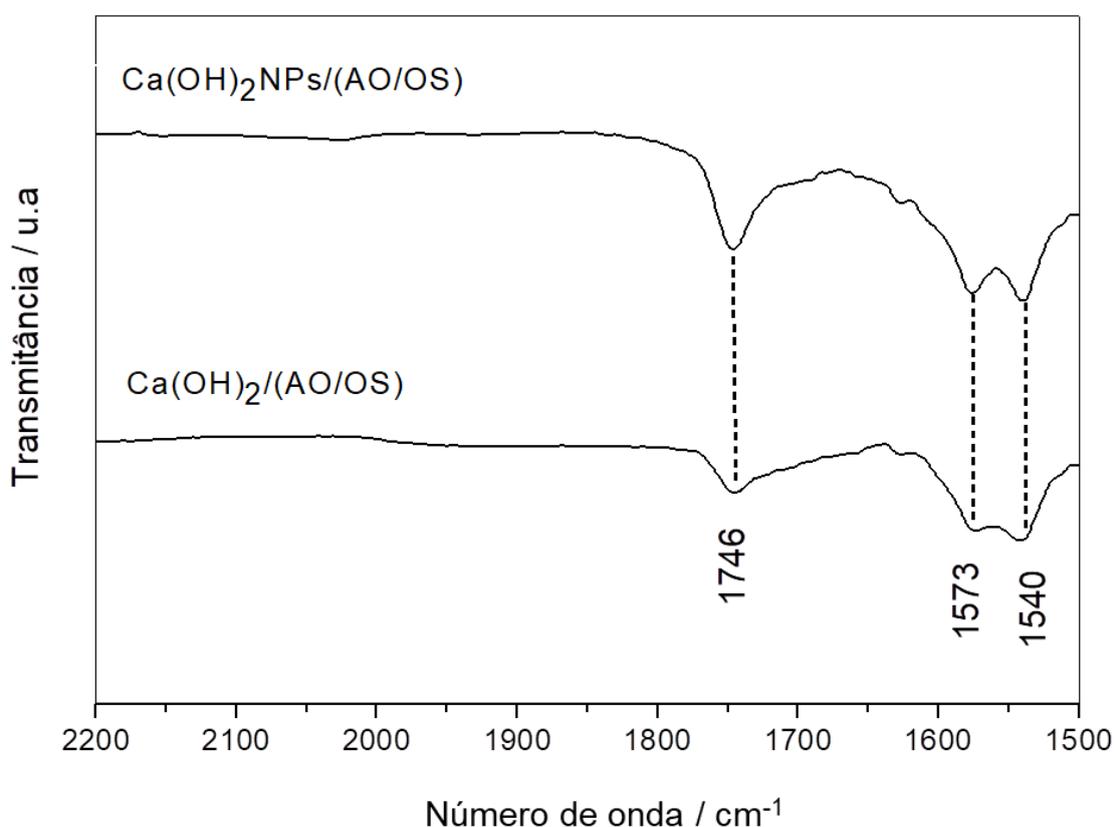


Figura 60 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos obtidos das misturas $\text{Ca(OH)}_2/(\text{AO}/\text{OS})$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/(\text{AO}/\text{OS})$, ampliados na região de 2200 a 1500 cm^{-1} .

A possibilidade de ocorrer saponificação do OS após reação com os reagentes Ca(OH)_2 e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ foi analisada através dos espectros de absorção na região do infravermelho da Figura 61.

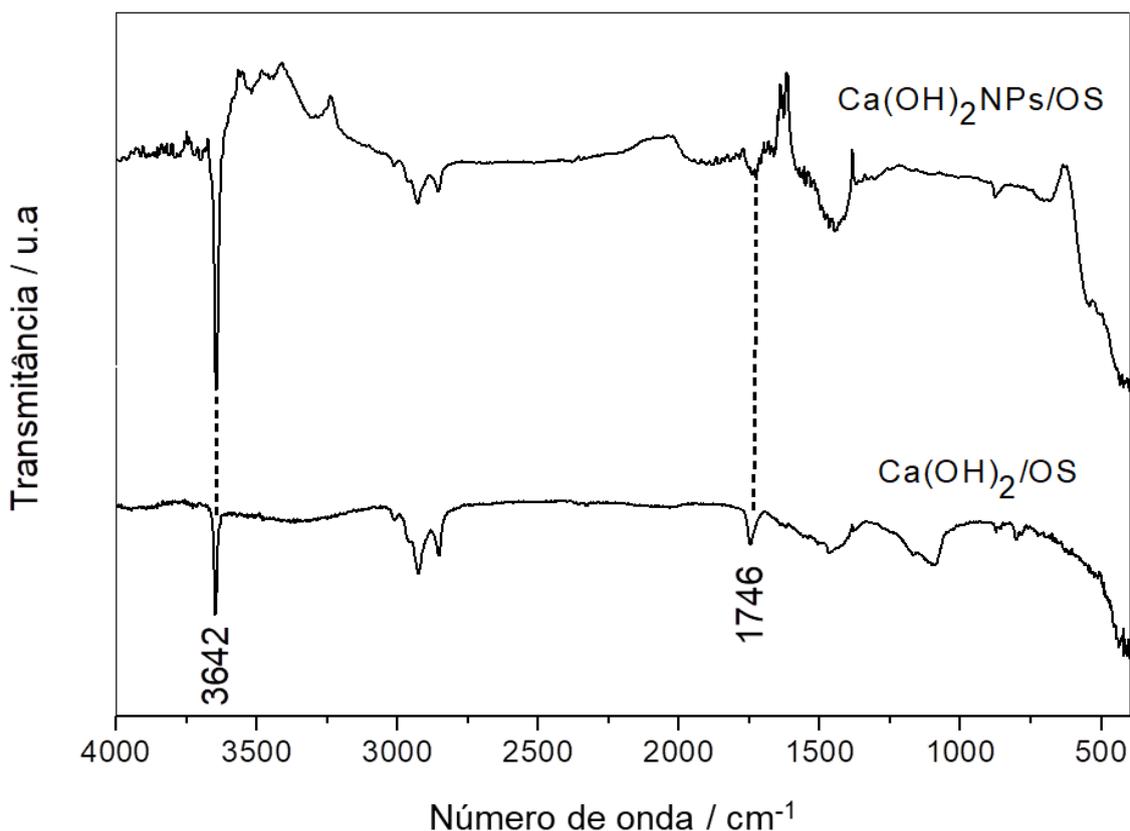


Figura 61 - Espectros de absorção na região do infravermelho dos sólidos obtidos das misturas $\text{Ca(OH)}_2/\text{OS}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{OS}$, na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os espectros dos sólidos obtidos das misturas $\text{Ca(OH)}_2/\text{OS}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{OS}$, Figura 61, indicaram bandas de absorções em 3642 cm^{-1} , característica do estiramento O-H do hidróxido de cálcio; 1746 cm^{-1} , característico do estiramento C=O presente nos triglicerídeos, indicando possíveis traços de óleo de soja presentes. Nota-se a ausência das bandas características do dioleato de cálcio (1540 cm^{-1} e 1573 cm^{-1}), evidenciando que o hidróxido de cálcio não reagiu com o OS, desta forma, demonstra-se que não ocorreu saponificação do OS, nas condições reacionais utilizadas neste trabalho.

Na Figura 62 é apresentado o padrão de DRX do sólido obtido após reação das $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ com a mistura AO/OS.

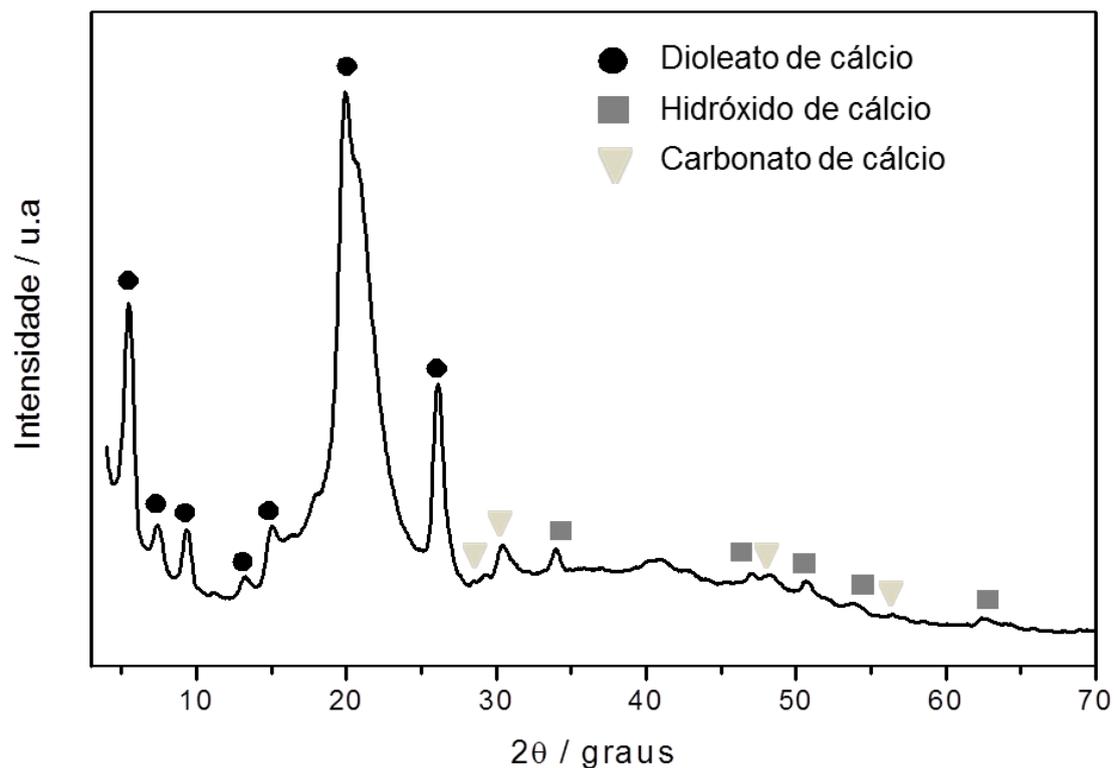


Figura 62 - Difratoograma de raios-X do sólido obtido após reação das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ NPs com a mistura AO/OS.

O difratograma indicado na Figura 62 mostrou a presença de sete picos característicos de dioleato de cálcio ($\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{CaO}_4$) em $2\theta/\text{graus} = 5,51; 7,32; 9,13; 12,74; 14,81; 20,15$ e $26,01^\circ$ (JCPDS 5-284). Na Figura 62 foi observado também que há traços de hidróxido de cálcio não reagido, conforme os picos de baixa intensidade em $2\theta/\text{graus} = 33,96; 46,99; 50,69, 54,23$ e $62,50^\circ$ (JCPDS 84-1272), associados aos planos cristalinos (011), (012), (110), (111) e (200). Constatou-se também pequena quantidade de carbonato de cálcio, cujos picos de baixa intensidade são observados em $2\theta/\text{graus} = 29,41; 31,33; 48,51$ e $56,57^\circ$ (JCPDS 72-1937), referentes aos planos cristalinos (104); (006); (116) e (211), respectivamente. A carbonatação das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ NPs provavelmente ocorreu durante o armazenamento ou no preparo antes dos ensaios de remoção de AO.

Na Figura 63 são apresentadas as micrografias obtidas com MEV-FIB das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ antes da reação com a mistura AO/OS e do sólido obtido após reação das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ com a mistura AO/OS.

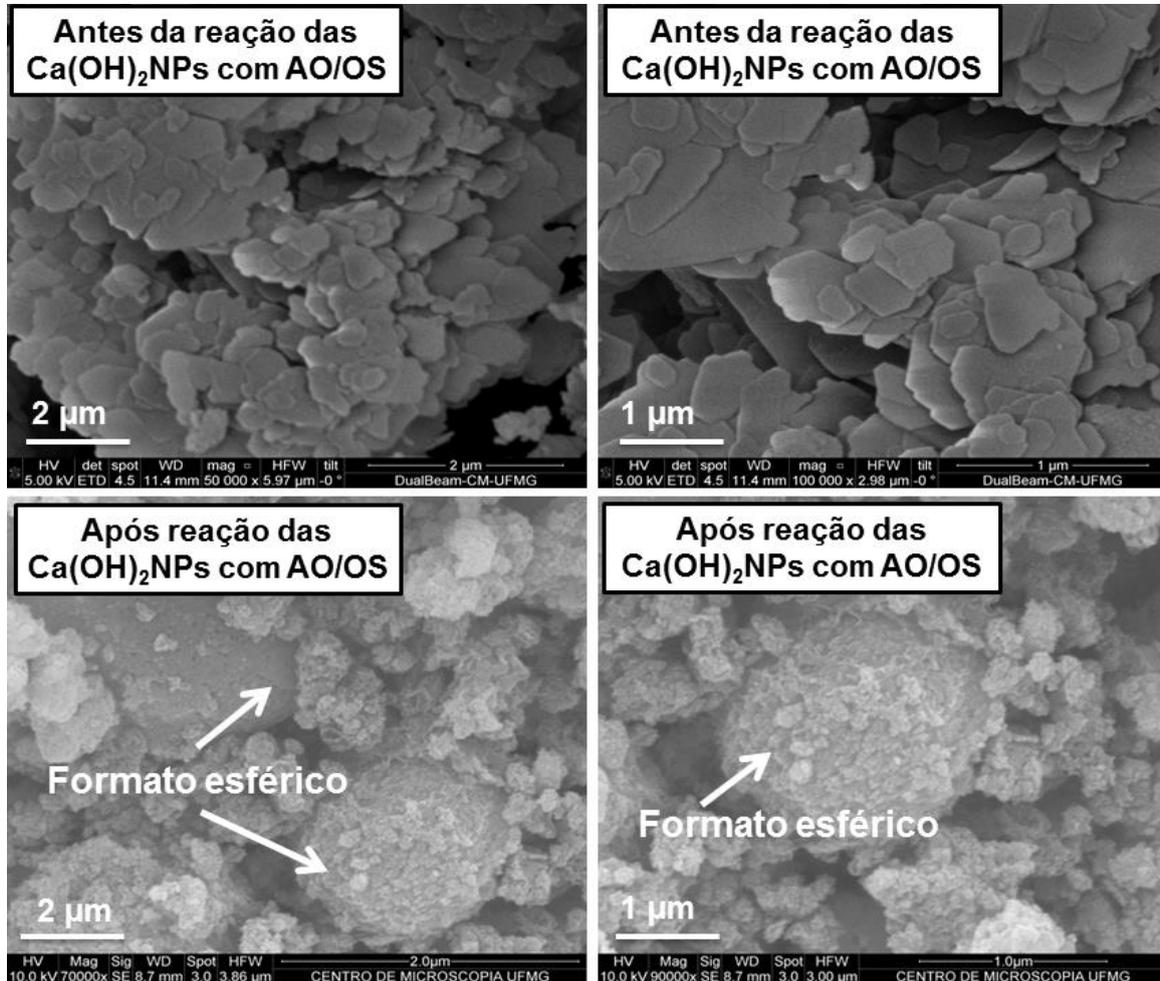


Figura 63 - Micrografias obtidas com MEV-FIB das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ antes de reagir com AO/OS e do sólido obtido após a reação.

Conforme apresentado nas micrografias, Figura 63, observa-se que o formato hexagonal característico das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ não é mais observado no sólido obtido após reação das $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ com AO/OS, confirmando que a morfologia das partículas mudou completamente para aglomerados em formato esféricos, característica típica de morfologia de dioleato de cálcio (Fa et al., 2003).

De acordo com os dados apresentados na Tabela 09 é possível calcular as

massas de AO removidas em função dos removedores Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ e também das concentrações de hidróxido de cálcio utilizadas nos ensaios, conforme apresentado na Figura 64.

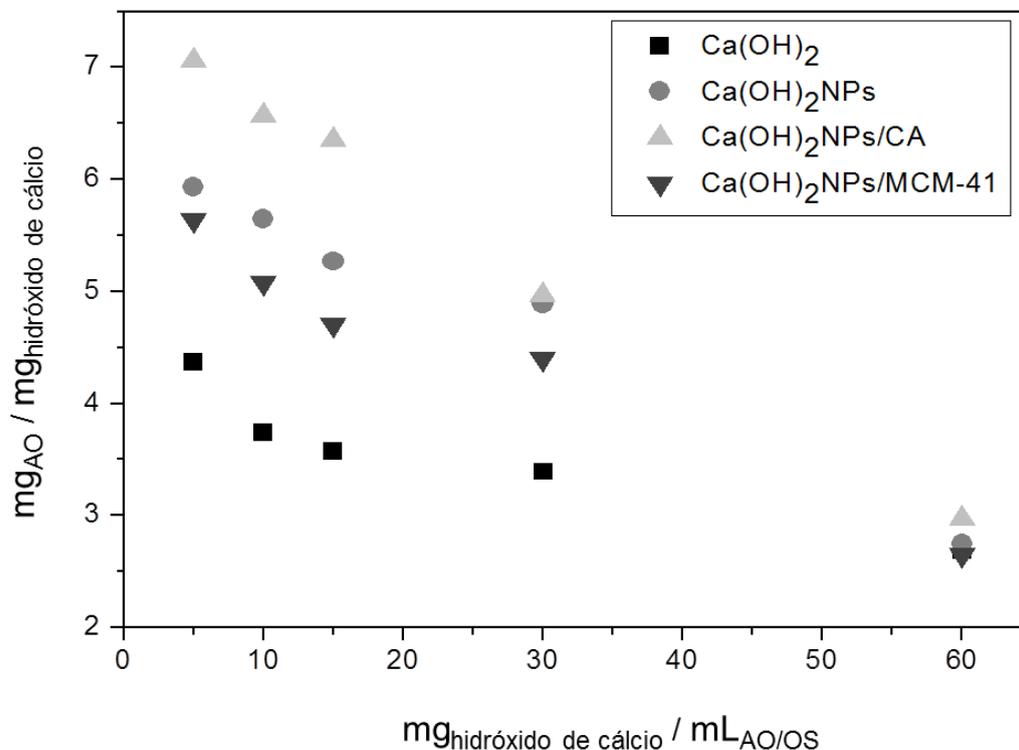


Figura 64 - Quantidade de AO, em mg, removida por mg de hidróxido de cálcio, em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS) dos removedores Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$.

A Figura 64 sugere que o Ca(OH)_2 é capaz de remover entre 4,37 a 2,69 mg de AO por mg de hidróxido de cálcio. Em relação às $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, constatam-se remoções de AO entre 5,93 a 2,75 mg por mg de hidróxido de cálcio. Observa-se que o composto $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ removeu entre 5,64 a 2,65 mg de AO por mg de hidróxido de cálcio, já a amostra $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ apresentou os melhores resultados, demonstrando capacidade de remoção entre 7,06 a 2,96 mg de AO por mg de hidróxido de cálcio.

Notou-se que o aumento da concentração de hidróxido de cálcio na mistura de AO/OS levou à redução da capacidade de remoção do AO, possivelmente este fenômeno se deve às seguintes hipóteses: (i) formação de agregados de dioleato de cálcio, que funcionam como impedimento estérico, dificultando o acesso aos sítios ativos do íon Ca^{2+} , reduzindo desta forma a área superficial de contato, logo o AO irá se difundir no OS, apresentando assim uma menor capacidade de remoção de AO; (ii) redução da força motriz na mistura AO/OS, pois no decorrer do processo de remoção a mistura vai ficando menos concentrada em termos do AO, acarretando na redução da força motriz do processo, reduzindo assim a probabilidade de reação do AO com o hidróxido de cálcio; (iii) o aumento nos teores dos removentes possibilitam que mais moléculas de AO fiquem alojadas entre eles, impedindo assim o contato com o hidróxido de cálcio e (iv) o hidróxido de cálcio se encontrar na forma de aglomerados, reduzindo assim a área de contato com o AO.

A literatura sugere que a eficiência molar de remoção de AO utilizando o hidróxido de cálcio é igual a dois (equação 14), ou seja, cada íon de cálcio é capaz de reagir com duas moléculas de AO (Wang et al., 2008; Jiang et al., 2011). Assim, sabendo-se que nas condições dos ensaios de remoção deste trabalho há 2,53 mmol de AO (4,0 mL de mistura AO/OS a 20% m/m) e que foram utilizadas as massas de 20, 40 e 60 mg de hidróxido de cálcio dos removentes (concentrações de 5, 10 e 15 mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS), correspondendo respectivamente aos valores de 0,27; 0,54 e 0,81 mmol de hidróxido de cálcio, assim como 0,27; 0,54 e 0,81 mmol de íons Ca^{2+} disponíveis para reagirem com o AO.

Na Figura 65 são apresentadas as eficiências de remoções molares do AO em relação aos íons Ca^{2+} disponíveis, em função das concentrações de hidróxido de cálcio dos removentes na mistura AO/OS. A presença de CaCO_3 nos removentes foi desconsiderada nos cálculos.

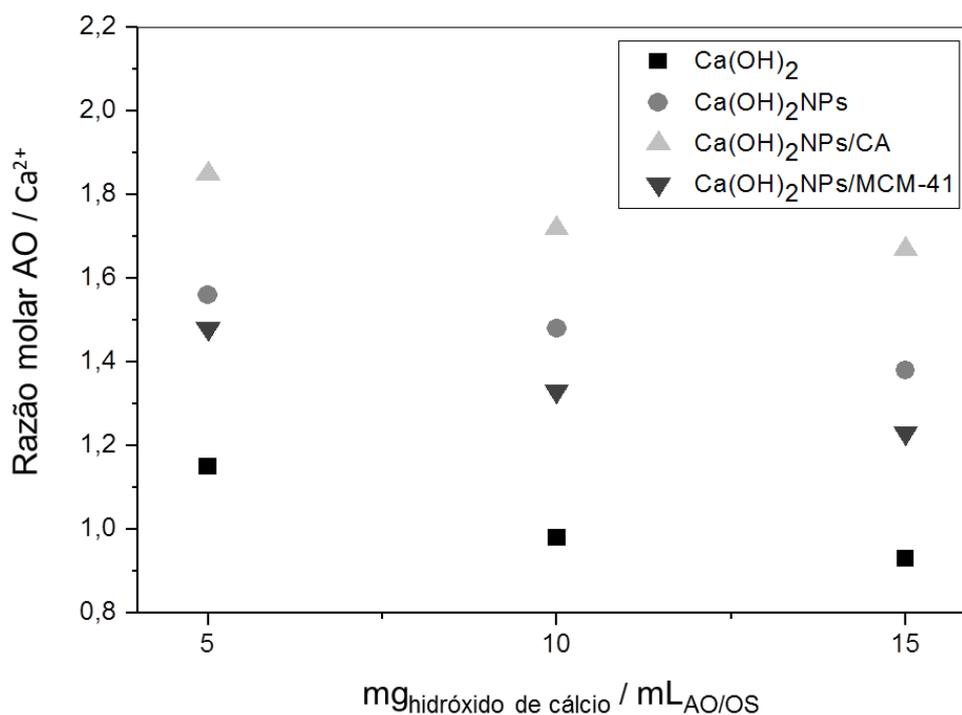


Figura 65 - Eficiências de remoções molares do AO em relação ao íon Ca^{2+} , em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS) dos removedores Ca(OH)_2 , $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$.

Os resultados das eficiências molares, conforme Figura 65, variaram entre 1,85 a 1,67, quando se utilizou o composto $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$; entre 1,56 a 1,38 para as $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$; entre 1,49 a 1,23 utilizando $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$ e entre 1,15 a 0,93 para o Ca(OH)_2 . O melhor resultado obtido (1,85) ocorreu para o composto $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$, na concentração de 5 mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS, ou seja, cada íon Ca^{2+} disponível no meio reacional está reagindo com aproximadamente 2 moléculas de AO, confirmando a formação da espécie do tipo $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$, onde R representa $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-$ (Wang et al., 2008; Jiang et al., 2011).

Conforme apresentado na Figura 65, ao aumentar a concentração dos removedores na mistura AO/OS até 15 mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS ocorreu redução nas capacidades molares de remoção para 1,67; 1,38; 1,23 e 0,93

moléculas de AO por íon Ca^{2+} , possivelmente associada ao elevado teor de hidróxido de cálcio não reagido.

O processo de remoção de AO deve possuir além da eficiência de remoção, a capacidade do removedor e mistura AO/OS constituírem duas fases imiscíveis, possibilitando a recuperação da mistura AO/OS, após os ensaios. Na Figura 66 são apresentadas as fotos dos sistemas obtidos após reação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{MCM-41}$ com AO/OS.

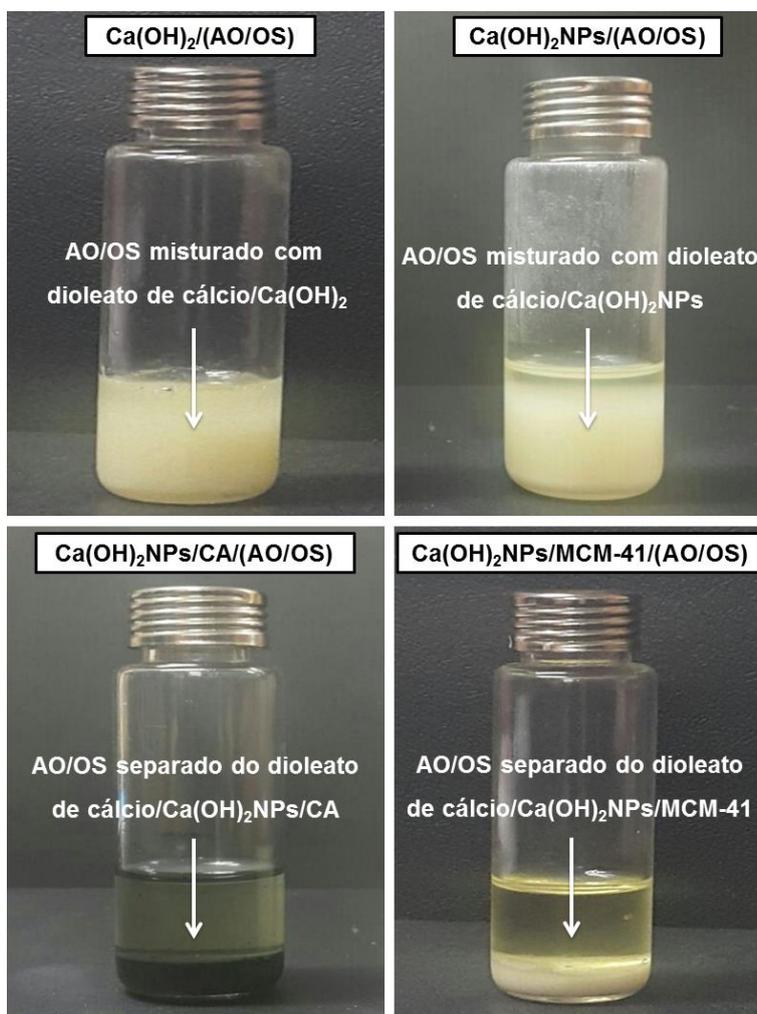


Figura 66 - Separação da mistura AO/OS após reação com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$ e $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{MCM-41}$, em concentrações de 15 mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS.

Na Figura 66 são mostrados os frascos dos sistemas $\text{Ca(OH)}_2/(\text{AO/OS})$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/(\text{AO/OS})$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{CA}/(\text{AO/OS})$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{MCM-41}/(\text{AO/OS})$ após os ensaios de desacidificação e separação. As imagens, Figura 66, mostram que as misturas AO/OS e o dioleato de cálcio formam um sistema homogêneo, dificultando assim a recuperação da mistura AO/OS, possivelmente devido às interações de Van der Waals entre o dioleato de cálcio e a mistura AO/OS.

Os sistemas $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{CA}/(\text{AO/OS})$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{MCM-41}/(\text{AO/OS})$ apresentaram como misturas heterogêneas, facilitando assim a recuperação da mistura AO/OS, sugerindo que o dioleato de cálcio forma interações de Van der Waals mais eficientes com os compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}/\text{MCM-41}$, comparado à mistura AO/OS, desta forma, uma grande quantidade de AO/OS deixa de ser retida na superfície do dioleato de cálcio.

Sabendo-se o valor da densidade do AO ($\rho = 0,895 \text{ g mL}^{-1}$) e a quantidade em mmol de AO removido, aplicando diversas concentrações dos removedores (mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS), conforme Tabela 09, pode-se calcular o volume teórico de AO removido da mistura AO/OS. Comparando este valor obtido com o valor experimental visualizado nos ensaios, calculou-se o percentual volumétrico da mistura AO/OS recuperado, após os ensaios de desacidificação, conforme apresentado na Figura 67.

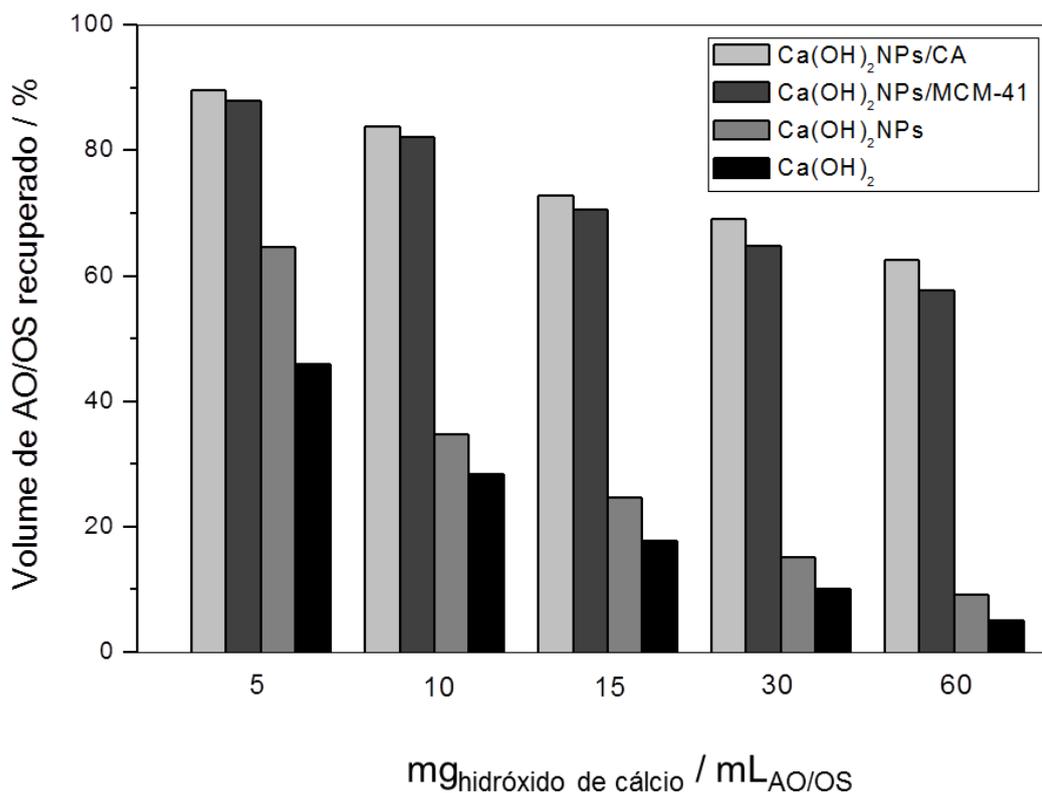


Figura 67 - Percentual de mistura AO/OS recuperada após ensaios de remoção de AO utilizando os removedores Ca(OH)₂, Ca(OH)₂NPs, Ca(OH)₂NPs/CA e Ca(OH)₂NPs/MCM-41, em diversas concentrações (mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS).

Avalia-se, conforme Figura 67, que os melhores resultados de recuperação da mistura AO/OS, após ensaios de desacidificação e separação, foi na concentração de 5 mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS, sendo possível recuperar os percentuais (em volume) da mistura AO/OS de 89,5% utilizando o composto Ca(OH)₂NPs/CA; 87,9% para o composto Ca(OH)₂NPs/MCM-41; 64,6% para o removedor Ca(OH)₂NPs e 46,0% utilizando Ca(OH)₂, considerando-se nos cálculos os volumes de AO que foram transformados em dioleatos de cálcio.

Adicionalmente, observa-se que ao aumentar os teores dos removedores na mistura AO/OS há evidente redução no volume recuperado até os valores de 62,5%, 57,8%, 9,2% e 5,0%, para Ca(OH)₂NPs/CA, Ca(OH)₂NPs/MCM-41, Ca(OH)₂NPs e Ca(OH)₂, respectivamente. Isto se deve possivelmente ao aumento da probabilidade de mais moléculas de AO/OS ficarem impregnadas entre os removedores e também

entre as partículas de dioleatos de cálcio. Outra possibilidade seria que ao precipitar maiores quantidades de dioleatos de cálcio possivelmente ocorrerá o aumento na formação das interações de Van der Waals, entre os dioleatos de cálcio e a mistura AO/OS, reduzindo assim o volume a ser recuperado.

7.2.3. Produção de Biodiesel

A produção de biodiesel foi investigada a partir de misturas de 5 e 10% m/m de AO/OS, após o processo de transesterificação, nas seguintes condições reacionais: razão molar 6:1 de metanol/óleo de soja, catalisador NaOH (1% em massa NaOH/óleo de soja), temperatura de 75°C, tempo reacional de 1 h e agitação mecânica de 300 rpm.

Na Figura 68 são apresentados os resultados após o processo de transesterificação de 4 mL das misturas acidificadas em 5 e 10% m/m de AO/OS (amostras **B_{5A}** e **B_{10A}**) e após desacidificação utilizando Ca(OH)₂NPs/CA nas concentrações de 12,5 e 25 mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS, respectivamente, correspondendo às amostras **B_{5D}** e **B_{10D}**.

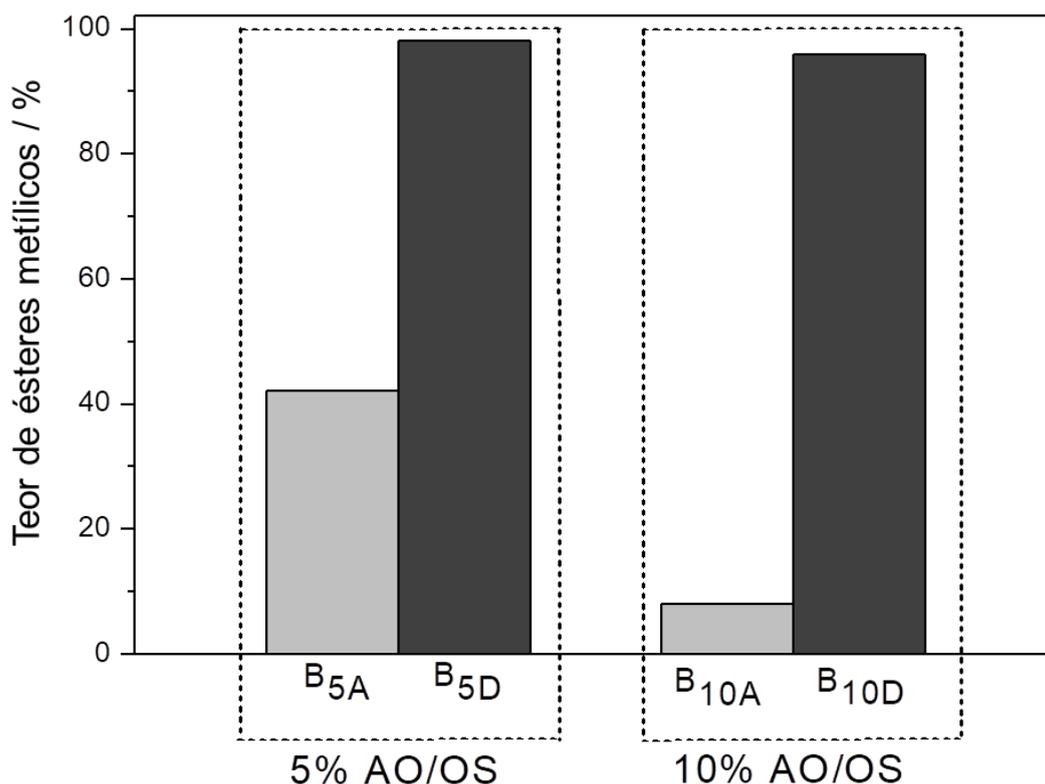


Figura 68 - Produção de biodiesel após transesterificação das misturas 5 e 10% m/m de AO/OS sem e com processo prévio de desacidificação utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$.

Os teores de biodiesel apresentados na Figura 68, como esperado, indicaram nas misturas 5 e 10% de AO/OS (amostras **B_{5A}** e **B_{10A}**) que durante o processo de transesterificação o catalisador NaOH é consumido e a formação de ésteres metílicos atingiu apenas 42,3% e 8,3%, respectivamente, além disso, há evidente formação de emulsões, tornando a separação do biodiesel do glicerol muito difícil no final da reação, conforme apresentado na Figura 69.

Por outro lado, quando o compósito $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$ foi adicionado previamente às misturas 5 e 10% de AO/OS (amostras **B_{5D}** e **B_{10D}**), com agitação (300 rpm) em temperatura ambiente durante 60 min, os rendimentos de ésteres metílicos atingiram 98,1% e 96,2%, respectivamente, sendo observado que as fases de ésteres metílicos, glicerol e dioleato de cálcio/ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$, podem ser separadas facilmente por centrifugação, conforme apresentado na Figura 69.

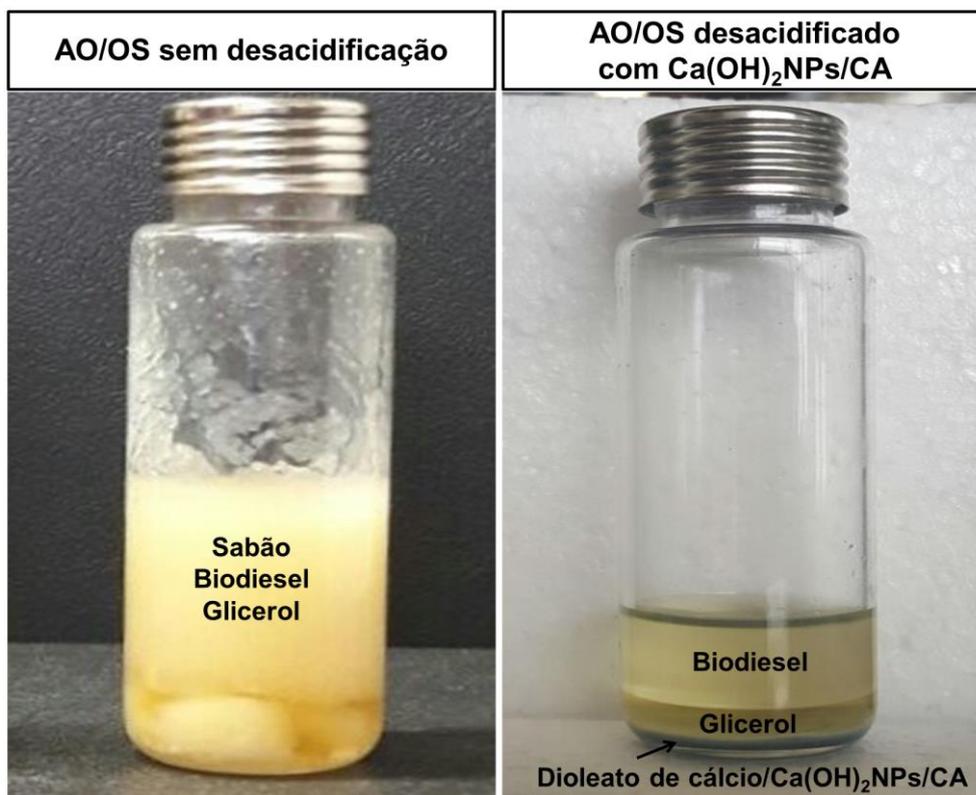


Figura 69 - Separação das fases de biodiesel utilizando a mistura 10% m/m de AO/OS sem e com processo prévio de desacidificação utilizando $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$.

Assim, esse novo processo de produção de biodiesel envolve basicamente as etapas de remoção de ácidos graxos livres por desacidificação com o composto $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$ e adição de metanol e um catalisador homogêneo clássico.

7.3. Conclusões

Neste capítulo foram realizados ensaios de remoção de ácido oleico, presente na mistura com óleo de soja, possibilitando que o óleo tenha condições apropriadas para realizar a transesterificação via catálise básica homogênea. Algumas conclusões são apresentadas:

- ✓ As matrizes porosas de carvões ativados do endocarpo de macaúba e peneira molecular MCM-41 mostraram ineficiência em adsorver o ácido oleico presente em mistura oleosa com o óleo de soja.

- ✓ Foram realizados ensaios de remoção de AO presente na mistura 20% m/m (AO/OS) utilizando os reagentes Ca(OH)_2 comercial, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ e $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/MCM-41}$, nas concentrações entre 5 a 60 mg de hidróxido de cálcio /mL AO/OS. Os melhores resultados foram obtidos para o compósito $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ na concentração de 5 mg/mL AO/OS indicando remoção de 7,06 mg de AO por mg de hidróxido de cálcio, eficiência molar de remoção de aproximadamente 2 moléculas de AO por íon Ca^{2+} e recuperação (em volume) de 89,5% da mistura AO/OS.

- ✓ A produção de biodiesel utilizando o processo de transesterificação via catálise básica homogênea das misturas com 5 e 10% m/m de AO/OS, previamente desacidificadas utilizando o compósito $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ nas concentrações de 12,5 e 25 mg de hidróxido de cálcio/mL AO/OS, apresenta-se como uma alternativa promissora, pois é possível obter teores de ésteres metílicos acima de 96,2%, com fácil separação das fases de ésteres metílicos, glicerol e dioleato de cálcio/ $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$; fato não evidenciado quando foram utilizadas as misturas 5 e 10% m/m de AO/OS sem o prévio processo de desacidificação.

Conclusões Gerais

As conclusões gerais desta tese são apresentadas abaixo:

- O endocarpo de macaúba surge como uma fonte alternativa visando suprir a grande demanda mundial de precursores para produção de carvão ativado.
- Os carvões ativados do endocarpo de macaúba, ativados fisicamente com CO_2 , apresentaram potencial em adsorver a substância ureia.
- As nanopartículas de hidróxido de cálcio suportadas em carvão ativado do endocarpo de macaúba CA podem ser usadas para remover eficientemente o ácido oleico presente na mistura com óleo de soja. O produto formado após reação do ácido oleico com as $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}$ (dioleato de cálcio) permanece impregnado na superfície do carvão ativado, permitindo uma fácil separação e recuperação do óleo de soja.
- A síntese de biodiesel com elevados teores de ésteres metílicos, a partir de óleo de soja com elevados teores de ácido oleico, pode ser obtida utilizando o processo de transesterificação via catalise básica homogênea, quando um prévio processo de desacidificação da mistura oleosa é realizado usando o compósito $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$, obtendo fácil separação das fases de biodiesel, glicerol e dioleato de cálcio/ $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{NPs}/\text{CA}$.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Tendo como objetivo a complementação deste trabalho, apresento as seguintes sugestões:

- Realizar ensaios de adsorção de hormônios e agrotóxicos em carvão ativado do endocarpo de macaúba.
- Sintetizar nanopartículas de Ca(OH)_2 com tamanhos menores aos obtidos, utilizando diferentes surfactantes e outras rotas químicas, assim como a impregnação das mesmas no carvão ativado do endocarpo de macaúba.
- Preparar “*in situ*” as nanopartículas no suporte de carvão ativado do endocarpo de macaúba.
- Produzir os compósitos $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs/CA}$ com menor quantidade de $\text{Ca(OH)}_2\text{NPs}$ suportadas nas matrizes porosas e realizar testes de remoção de ácido oleico em misturas com óleo de soja.
- Testar os carvões ativados do endocarpo de macaúba na adsorção de outros componentes nutracêuticos presentes no óleo do mesocarpo da macaúba.
- Realizar ensaios com o intuito de obter biodiesel utilizando o dioleato de cálcio precipitado durante a desacidificação do óleo vegetal.
- Analisar a possibilidade de recuperar o ácido oleico precipitado através do dioleato de cálcio.

Referências Bibliográficas

Abd El-Salam, A. S. M.; Doheim, M. A.; Sitohy, M. Z.; Ramadan, M. F. Deacidification of high-acid olive oil. *Journal of Food Processing & Technology* S5-001, 2011.

Aguieiras, E. C.; Cavalcanti-Oliveira, E. D.; De Castro, A. M.; Langone, M. A.; Freire, D. M. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel*, v. 135, p. 315-321, 2014.

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

Alvarez, J.; Lopez, G.; Amutio, M.; Bilbao, J.; Olazar, M. Physical Activation of Rice Husk Pyrolysis Char for the Production of High Surface Area Activated Carbons. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 29, p. 7241-7250, 2015.

Alves, L. A.; De Castro, A. H.; De Mendonça, F. G.; De Mesquita, J. P. Characterization of acid functional groups of carbon dots by nonlinear regression data fitting of potentiometric titration curves. *Applied Surface Science*, v. 370, p. 486-495, 2016.

Amaral, P. F. Estudo das características físico-químicas dos óleos da amêndoa e polpa da macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Iodd. Ex Mart]. 2007. 66f. Dissertação de mestrado apresentada a Faculdade de Ciências Agrônômicas, Universidade Estadual Paulista-Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2007.

Ambrosi, M.; Dei, L.; Giorgi, R.; Neto, C.; Baglioni, P. Colloidal Particles of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Properties and Applications to Restoration of Frescoes. *Langmuir*, v. 17, n. 14, p. 4251-4255, 2001.

Andrade, M. H. C.; Vieira, A. S.; Aguiar, H. F.; Chaves, J. F. N.; Neves, R. M. P. S.; Miranda, T. L. S.; Salum, A. Óleo do fruto da palmeira macaúba parte I: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos. *Anais do II ENBTEQ-Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química*, p. 17-19, 2006.

Antoniassi, R.; Esteves, W.; De Almeida Meirelles, A. J. Pretreatment of corn oil for physical refining. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.75, n. 10, p.1411-1415, 1998.

Arami-Niya, A.; Daud, W. M. A. W.; Mjalli, F. S.; Abnisa, F.; Shafeeyan, M. S. Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: modeling and optimization using response surface methodology. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, n. 6, p. 776-784, 2012.

Asikin-Mijan, N.; Taufiq-Yap, Y. H.; Lee, H. V. Synthesis of clamshell derived $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nano-particles via simple surfactant-hydration treatment. *Chemical Engineering Journal*, v. 262, p. 1043-1051, 2015.

Astrakova, T. V. Improving the Pore Structure and Adsorption Properties of Industrial Active Carbons. *Catalysis in Industry*, v. 4, n. 2, p. 150-154, 2012.

Aworn, A.; Thiravetyan, P.; Nakbanpote, W. Preparation and characteristics of agricultural waste activated carbon by physical activation having micro-and mesopores. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 2, p. 279-285, 2008.

Ayanda, O. S.; Fatoki, O. S.; Adekola, F. A.; Ximba, B. J. Kinetics and equilibrium models for the sorption of tributyltin to nZnO , activated carbon and nZnO /activated carbon composite in artificial seawater. *Marine Pollution Bulletin*, v. 72, n. 1, p. 222-230, 2013.

Bae, W.; Kim, J.; Chung, J. Production of granular activated carbon from food-processing wastes (walnut shells and jujube seeds) and its adsorptive properties. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 64, n. 8, p. 879-886, 2014.

Baglioni, P.; Chelazzi, D.; Giorgi, R.; Carretti, E.; Toccafondi, N.; Jaidar, Y. Commercial $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles for the consolidation of immovable works of art. *Applied Physics A Materials Science e Processing*, v. 114, n. 3, p. 723-732, 2014.

Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmidt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society*, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

Bergé-Lefranc, D.; Pizzala, H.; Paillaud, J. L.; Schäfer, O.; Vagner, C.; Boulet, P.; Denoyel, R. Adsorption of small uremic toxin molecules on MFI type zeolites from aqueous solution. *Adsorption*, v. 14, n. 2-3, p. 377-387, 2008.

Bhosle, B. M.; Subramanian, R. New approaches in deacidification of edible oils - a review. *Journal of Food Engineering*, v. 69, n. 4, p. 481-494, 2005.

Biscoe, J.; Warren, B. E. An X-Ray Study of Carbon Black. *Journal of Applied Physics*, v. 13, n. 6, p. 364-371, 1942.

Boiocchi, M.; Del Boca, L.; Gómez, D. E.; Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Monzani, E. Nature of urea - fluoride interaction: incipient and definitive proton transfer. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 50, p. 16507-16514, 2004.

Bouchelta, C.; Medjram, M.S.; Bertrand, O.; Bellat, J. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 82, n. 1, p. 70-77, 2008.

Brinks, J.; Malins, K.; Kampars, V.; Prilucka, J.; Apseniece, L. Optimization of rapeseed oil fatty acid esterification with methanol in the presence of sulfuric acid. *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 15, n. 4, p. 54-59, 2013.

Brunauer, S.; Emmett, E.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

Cagnon, B.; Py, X.; Guillot, A.; Stoeckli, F.; Chambat, G. Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 1, p. 292-298, 2009.

Callister, W. D. J.; Rethwisch, D. G. *Ciência e Engenharia dos Materiais uma Introdução*. 8 ed. John Wiley & Sons, 2012.

Cano, M.; Sbagoud, K.; Allard, E.; Larpent, C. Magnetic separation of fatty acids with iron oxide nanoparticles and application to extractive deacidification of vegetable oils. *Green Chemistry*, v. 14, n. 6, p. 1786-1795, 2012.

Cara, C.; Rombi, E.; Musinu, A.; Mameli, V.; Ardu, A.; Angotzi, M. S.; Cannas, C. MCM-41 support for ultrasmall γ -Fe₂O₃ nanoparticles for H₂S removal. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 5, n. 41, p. 21688-21698, 2017.

Cardoso, A.; Laviola, B. G.; Santos, G. S.; De Sousa, H. U.; De Oliveira, H. B. Veras, L. C.; Favaro, S. P. Opportunities and challenges for sustainable production of *A. aculeata* through agroforestry systems. *Industrial Crops and Products*, 2017.

Castro, C. S.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Anastácio, A. S.; Nazzarro, M. Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, n. 1, p. 53-58, 2009.

Cheah, W. K.; Sim, Y. L.; Yeoh, F. Y. Amine-functionalized mesoporous silica for urea adsorption. *Materials Chemistry and Physics*, v. 175, p. 151-157, 2016.

Chen, L.; Liu, T.; Zhang, W.; Chen, X.; Wang, J. Biodiesel production from algae oil high in free fatty acids by two-step catalytic conversion. *Bioresource Technology*, v. 111, p. 208-214, 2012.

Cheung, W. H.; Lau, S. S. Y.; Leung, S. Y.; Ip, A. W. M.; McKay, G. Characteristics of chemical modified activated carbons from bamboo scaffolding. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 20, n. 3, p. 515-523, 2012.

Chingombe, P.; Saha, B.; Wakeman, R. J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. *Carbon*, v. 43, n. 15, p. 3132-3143, 2005.

Chudoba, J.; Hrnčič, B.; Remmelzwaal, E. J. A study on lower fatty acids and polyethylene glycols adsorption on activated carbon. *CLEAN–Soil, Air, Water*, v. 6, n. 2, p. 153-158, 1978.

Ciconini, G.; Favaro, S. P.; Roscoe, R.; Miranda, C. H. B.; Tapeti, C. F.; Miyahira, M. A. M.; Naka, M. H. Biometry and oil contents of *Acrocomia aculeata* fruits from the Cerrados and Pantanal biomes in Mato Grosso do Sul, Brazil. *Industrial Crops and Products*, v. 45, p. 208-214, 2013.

Claudino, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. 101f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

Condon, J. B. *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory*. 1ed. Elsevier's Science & Technology Books, 2006.

Costa, L. C. M. Produção e modificação de carvões ativados para aplicações ambientais. 2007. 179f. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

Da Silva César, A.; De Azedias Almeida, F.; De Souza, R. P.; Silva, G. C.; Atabani, A. E. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 49, p. 1213-1220, 2015

Dabrowski, A.; Podkoscielny, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated Carbono - a critical review. *Chemosphere*, v. 58, n. 8, p. 1049 -1070, 2005.

Darroudi, M.; Bagherpour, M.; Hosseini, H. A.; Ebrahimi, M. Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles. *Ceramics International*, v. 42, n. 3, p. 3816-3819, 2016.

De Mello, B. T. F.; Gonçalves, J. E.; De Menezes Rodrigues, G.; Cardozo-Filho, L.; Da Silva, C. Hydroesterification of crambe oil (*Crambe abyssinica* H.) under pressurized conditions. *Industrial Crops and Products*, v. 97, p. 110-119, 2017.

Demiral, H.; Demiral, İ.; Karabacakoğlu, B.; Tümsek, F. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, n. 2, p. 206-213, 2011.

Du, Y.; Meng, Q.; Hou, R.; Yan, J.; Dai, H.; Zhang, T. Fabrication of nano-sized $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with excellent adsorption ability for N_2O_4 . *Particuology*, v. 10, n. 6, p. 737-743, 2012.

Dunford, N. T.; King, J. W. Thermal gradient deacidification of crude rice bran oil utilizing supercritical carbon dioxide. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 78, n. 2, p. 121-125, 2001.

El-sayed, Y.; Bandosz, T. J. Effect of increased basicity of activated carbon surface on valeric acid adsorption from aqueous solution activated carbon. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 21, p. 4892-4898, 2003.

EMPRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária. Coprodutos e Resíduos de Espécies Nativas no Contexto da Biorrefinaria, 2012. (Relatório Interno)

EMPRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária. Potencial da Macaubeira como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel. Documentos, 217, jun. 2008.

Ermolenko, I. N.; Lyublner, I. P.; Gul'ko, N. V. Chemically modified carbon fibers and their applications. VCH Publishers, New York, 1990.

Evaristo, A. B.; Grossi, J. A. S.; Carneiro, A. D. C. O.; Pimentel, L. D.; Motoike, S. Y.; Kuki, K. N. Actual and putative potentials of macauba palm as feedstock for solid biofuel production from residues. *Biomass and Bioenergy*, v. 85, p. 18-24, 2016.

Fa, K.; Jiang, T.; Nalaskowski, J.; Miller, J. D. Interaction forces between a calcium dioleate sphere and calcite/fluorite surfaces and their significance in flotation. *Langmuir*, v. 19, n. 25, p. 10523-10530, 2003.

Foo, K. Y.; Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

Foo, K.Y.; Hameed, B. H. Utilization of oil palm biodiesel solid residue as renewable sources for preparation of granular activated carbon by microwave induced KOH activation. *Bioresource Technology*, v. 130, p. 696-702, 2013.

Franklin, R. E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 209, n. 1097, p. 196-218, 1951.

Ganesapillai, M.; Simha, P. The rationale for alternative fertilization: equilibrium isotherm, kinetics and mass transfer analysis for urea-nitrogen adsorption from cow urine. *Resource-Efficient Technologies*, v. 1, n. 2, p. 90-97, 2015.

Garland, E. R.; Rosen, E. P.; Clarke, L. I.; Baer, T. Structure of submonolayer oleic acid coverages on inorganic aerosol particles: evidence of island formation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, n. 21, p. 3156-3161, 2008.

Gelbard, G.; Bres, 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. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, n. 10, p. 1239-1241, 1995.

Ghaedi, M.; Pakniat, M.; Mahmoudi, Z.; Hajati, S.; Sahraei, R.; Daneshfar, A. Synthesis of nickel sulfide nanoparticles loaded on activated carbon as a novel adsorbent for the competitive removal of Methylene blue and Safranin-O. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 123, p. 402-409, 2014.

Giorgi, R.; Chelazzi, D.; Fratini, E.; Langer, S.; Niklasson, A.; Rademar, M.; Svensson, J.; Baglioni, P. Nanoparticles of calcium hydroxide for wood deacidification: Decreasing the emissions of organic acid vapors in church organ environments. *Journal of Cultural Heritage*, v. 10, n. 2, p. 206-213, 2009.

González, J. F.; Román, S.; Encinar, J. M.; Martínez, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 85, n. 1, p. 134-141, 2009.

Grün, M.; Unger, K. K.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 27, n. 2, p. 207-216, 1999.

Haghseresht, F.; Nouri, S.; Finnerty, J. J.; Lu, G. Q. Effects of surface chemistry on aromatic compound adsorption from dilute aqueous solutions by activated carbon. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 106, n. 42, p. 10935-10943, 2002.

Hartman, L. *Tecnologia Moderna da indústria de óleos vegetais*. Fundação Centro Tropical de Pesquisas e Tecnologia de Alimentos, p. 330, Campinas, 1971.

Hartmann, J.; Beyer, R.; Harm, S. Effective removal of estrogens from drinking water and wastewater by adsorption technology. *Environmental Processes*, v.1, n. 1, p. 87-94, 2014.

Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Fernando, W. J. N.; Kim, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 12, p. 1502-1514, 2009.

Hesas, R. H.; Arami-Niya, A.; Daud, W. M. A. W.; Sahu, J. N. Preparation and characterization of activated carbon from apple waste by microwave-assisted phosphoric acid activation: application in methylene blue adsorption. *BioResources*, v. 8, n. 2, p. 2950-2966, 2013.

Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 45, p. 3216 - 3251, 2006.

Illán-Gómez, M. J.; García-García, A.; Salinas-Martínez de Lecea, C.; Linares-Solano, A. Activated Carbons from Spanish Coals. 2. Chemical Activation Energy & Fuels, v. 10, n. 5, p. 1108-1114, 1996.

Ioannidou, O.; Zabaniotou, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 11, n. 9, p. 1966-2005, 2007.

Jagtoyen, M.; Thwaites, M.; Stencel, J.; Mcenaney, B.; Derbyshire, F. Adsorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation. Carbon, v. 30, n. 7, p. 1089-1096, 1992.

Jiang, J.; Liu, J.; Liu, C.; Zhang, G.; Gong, X.; Liu, J. Roles of oleic acid during micropore dispersing preparation of nano-calcium carbonate particles. Applied Surface Science, v. 257, n. 16, p. 7047-7052, 2011.

Júnior, O. P.; Cazetta, A. L.; Gomes, R. C.; Barizão, E. O.; Souza, I. P. A. F.; Martins, A. C.; Asefa, T.; Almeida, V. C. Synthesis of $ZnCl_2$ - activated carbon from macadamia nut endocarp (*Macadamia integrifolia*) by microwave-assisted pyrolysis: Optimization using RSM and methylene blue adsorption. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 105, p. 166-176, 2014.

Kameda, T.; Ito, S.; Yoshioka, T. Kinetic and equilibrium studies of urea adsorption onto activated carbon: Adsorption mechanism. Journal of Dispersion Science and Technology, v. 38, n. 7, p. 1063-1066, 2017.

Kaur, M.; Kaur, N.; Jeet, K.; Kaur, P. $MgFe_2O_4$ nanoparticles loaded on activated charcoal for effective removal of Cr (VI) - A novel approach. Ceramics International, v. 41, n. 10, p. 13739-13750, 2015.

Kim, J. W.; Sohn, M. H.; Kim, D. S.; Sohn, S. M.; Kwon, Y. S. Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} ion. Journal of Hazardous Materials, v. 85, n. 3, p. 301-315, 2001.

Klass, D. L. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals. Academic Press, San Diego, 1998.

Kumar, P. K. P.; Krishna, A. G. G. Impact of different deacidification methods on quality characteristics and composition of olein and stearin in crude red palm oil. Journal of Oleo Science, v. 63, n. 12, p. 1209-1221, 2014.

Kuss, V. V.; Kuss, A. V.; Da Rosa, R. G.; Aranda, D. A.; Cruz, Y. R. Potential of biodiesel production from palm oil at Brazilian Amazon. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 50, p. 1013-1020, 2015.

Lamine, S. M.; Ridha, C.; Mahfoud, H. M.; Mouad, C.; Lotfi, B.; Al-Dujaili, A. H. Chemical activation of an activated carbon prepared from coffee residue. *Energy Procedia*, v. 50, p. 393-400, 2014.

Laszlo, K. Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 265, n. 1, p. 32-39, 2005.

Le Van, K.; Thi, T. T. L. Activated carbon derived from rice husk by NaOH activation and its application in supercapacitor. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 24, n. 3, p. 191-198, 2014.

Lee, D. H.; Condrate, R. A. FTIR spectral characterization of thin film coatings of oleic acid on glasses: I. Coatings on glasses from ethyl alcohol. *Journal of Materials Science*, v. 34, n. 1, p. 139-146, 1999.

Lei Nº 19.485, de 13 de janeiro de 2011. Institui a política estadual de incentivo ao cultivo, à extração, à comercialização, ao consumo e à transformação da macaúba e das demais palmeiras oleaginosas - Pró-Macaúba, Minas Gerais, 2011.

Lilong, Y.; Ying, Z.; Yu, L. Study on the way of urea removal by baf. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, v. 35, n. 4, p. 1081-1087, 2013.

Limousin, G.; Gaudet, J. P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthes, V.; Krimissa, M. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.

Lines, M. G. Nanomaterials for practical functional uses. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 449, n. 1, p. 242-245, 2008.

Liu, T.; Zhu, Y.; Zhang, X.; Zhang, T.; Zhang, T.; Li, X. Synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles by hydrogen plasma-metal reaction method. *Materials Letters*, v. 64, n. 23, p. 2575-2577, 2010.

Lu, K.; Kessier, C. Colloidal dispersion and rheology study of nanoparticles. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 17, p. 5613-5618, 2006.

Lu X.; Zhang Y.; Yu Y.; Ji J. Deacidification and esterification of waste cooking oil: Comparison of the coupled process with stand-alone catalytic esterification and extraction processes. *BioResources*, v. 5, n. 1, p. 147-158, 2009.

Machado, G. D.; De Souza, T. L.; Aranda, D. A. G.; Pessoa, F. L. P.; Castier, M.; Cabral, V. F.; Cardozo-Filho, L. Computer simulation of biodiesel production by hydro-esterification. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 103, p. 37-45, 2016.

Madrid, J. A.; Lanzón, M. Synthesis and morphological examination of high-purity $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nanoparticles suitable to consolidate porous surfaces. *Applied Surface Science*, 2017.

Malvern. Zetasizer Nano User Manual, p. 229-224, 2013.

Mamalis, A. G. Recent advances in nanotechnology. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 181, n. 1, p. 52-58, 2007.

Mangun, C. L.; Benak, K. R.; Daley, M. A.; Economy, J. Oxidation of activated carbon fibers: effect on pore size, surface chemistry, and adsorption properties. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 12, p. 3476-3483, 1999.

Manocha, S. M. Porous carbons. *Sadhana*, v. 28, Parts 1 & 2, p. 335-348, 2003.

Marsh, H. A tribute to Philip L Walker. *Carbon*, v.6, n.29, p.703-704, 1991.

Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated Carbon*. Elsevier Science e Technology Books, p. 10-26, 2006.

Masae, R. Magnetic nanoparticles for removal of free fatty acid from vegetable and biodiesel oil. 2015. 114f. Thesis submitted in Sirindhorn International Institute of Technology, Thammasat University, Bangkok, Thailand, 2015.

Mathur, S.; Moudgil, B. M. Application of infrared spectroscopy in solid-solid separation processes. *Colloids and Surfaces*, v. 93, p.137-147, 1994.

Matisová, E.; Skrabaková, S. Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, v.707, n.2, p.145-179, 1995.

Matos, J.; Nahas, C.; Rojas, L.; Rosales, M. Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials*, v. 196, p. 360-369, 2011.

Mesquita, J. P. D.; Martelli, P. B.; Gorgulho, H. D. F. Characterization of copper adsorption on oxidized activated carbon. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n. 6, p. 1133-1143, 2006.

Mirghiasi, Z.; Bakhtiari, F.; Darezereshki, E.; Esmailzadeh, E. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by direct thermal decomposition method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 1, p. 113 -117, 2014.

Mohamed, E. F.; El-Hashemy, M. A.; Abdel-Latif, N. M.; Shetaya, W. H. Production of sugarcane bagasse-based activated carbon for formaldehyde gas removal from

potted plants exposure chamber. *Journal of the Air & Waste Management Association*, v. 65, n. 12, p. 1413-1420, 2015.

Mohamed, F.; Kim, J.; Huang, R.; Nu, H. T.; Lorenzo, V. Efficient control of odors and VOC emissions via activated carbon technology. *Water Environment Research*, v. 86, n. 7, p. 594-605, 2014.

Mohammad-Khah, A.; Ansari, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. *International Journal of ChemTech Research*, v. 1, p. 2745-2788, 2009.

Montes-Morán, M. A.; Suárez, D.; Menéndez, J. A.; Fuente, E. On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, v. 42, n. 7, p. 1219-1225, 2004.

Moore, H. E.; Uhl, N. W. Major trends of evolution in palms. *The Botanical Review*, v. 48, n. 1, p. 1-69, 1982.

Moretto, E.; Fett, R. A. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos. Editora Varela, São Paulo, p. 1-12, 1988.

Mourão, P. A. M.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro, C. M. M. L. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared from cork. *Carbon*, v. 44, n. 12, p. 2422-2429, 2006.

Nabais, J. M. V.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro, C. M. M. L.; Nunes, P.; Garcia, A. M.; Diaz - Diez, M. A. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO₂ and steam activation. *Fuel Processing Technology*, v. 89, n. 3, p. 262-268, 2008.

Nabais, J. M. V.; Laginhas, C. E. C.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro, C, M. M. L. Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 2, p. 234-240, 2011.

Navarro-Díaz, H. J.; Gonzalez, S. L.; Irigaray, B.; Vieitez, I; Jachmanián, I.; Hense, H.; Oliveira, J. V. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: characterization and ester conversion by the supercritical method. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 93, p. 130-137, 2014.

Neves, D.; Thunman, H.; Matos, A.; Tarelho, L; Gómez-Barea, A. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, n. 5, p. 611-630, 2011.

Njoku, V. O.; Islam, M. A.; Asif, M.; Hameed, B. H. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 251, p. 183-191, 2014.

Noureddini, H.; Teoh, B. C.; Clements, L. D. Viscosities of vegetable oils and fatty acids. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 69, n. 12, p. 1189-1191, 1992.

Nowicki, P.; Pietrzak, R.; Wachowska, H. Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation. *Catalysis Today*, v. 150, n. 1, p. 107-114, 2010.

O'Brien, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. Pennsylvania: Economic Publishing Company, 1998.

Okada, K.; Yamamoto, N.; Kameshima, Y.; Yasumori, A. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 262, n. 1, p. 179-193, 2003.

Olafadehan, O. A.; Jinadu, O. W.; Salami, L.; Popoola, L. T. Treatment of brewery wastewater effluent using activated carbon prepared from coconut shell. *International Journal of Applied Science and Technology*, v. 2, n. 1, p. 165-178, 2012.

Ooi, C. H.; Cheah, W. K.; Sim, Y. L.; Pung, S. Y.; Yeoh, F. Y. Conversion and characterization of activated carbon fiber derived from palm empty fruit bunch waste and its kinetic study on urea adsorption. *Journal of Environmental Management*, v. 197, p. 199-205, 2017.

Ozacar, M.; Sengil, I. A. Adsorption of reactive dyes on calcined aluminite from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 98, n. 1, p. 211-224, 2003.

Parida, K.; Mishra, K. G.; Dash, S. K. Adsorption of toxic metal ion Cr(VI) from aqueous state by TiO₂-MCM-41: equilibrium and kinetic studies. *Journal of hazardous materials*, v. 241, p. 395-403, 2012.

Parkash, S. Adsorption of weak and non-electrolytes by activated carbon. *Carbon*, v. 12, n. 1, p. 37-43, 1974.

Patil, B. S.; Kulkarni, K. S. Development of high surface area activated carbon from waste material. *International Journal of Advanced Engineering Research and Studies*, v. 1, n. 2, p. 109-113, 2012.

Pedro, D.; Moreira, F.; Mattoso, L.; Marconcini, J. Síntese e caracterização de nanopartículas de Ca(OH)₂: uma investigação preliminar para o desenvolvimento de embalagens ativas. In: *Embrapa Instrumentação-Artigo em anais de congresso (ALICE)*. In: *Workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio*, 6., 2012, Fortaleza. Anais... São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, p. 186-188, 2012.

Pereira, E.; Oliveira, L. C.; Vallone, A.; Sapag, K. Pereira, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café:

utilização de FeCl_3 como agente ativante. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1296-1300, 2008.

Perígolo, D. M.; De Paula, F. G. F.; Rosmaninho, M. G.; De Souza, P. P.; Lago, R. M.; Araujo, M. H. Conversion of fatty acids into hydrocarbon fuels based on a sodium carboxylate intermediate. *Catalysis Today*, v. 279, p. 260-266, 2017.

Pillai, M. G.; Simha, P.; Gugalia, A. Recovering urea from human urine by biosorption onto Microwave Activated Carbonized Coconut Shells: Equilibrium, kinetics, optimization and field studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 46-55, 2014.

Pimenta, T. V. Metodologias de obtenção e caracterização dos óleos do fruto da macaúba com qualidade alimentícia: da coleta à utilização. 2010. 122f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.

Pimenta, T. V.; Andrade, M. C.; Antoniassi, R. Extração, neutralização e caracterização dos óleos do fruto da macaúba (*Acrocomia aculeata*). In: Embrapa Agroindústria de Alimentos-Artigo em anais de congresso (ALICE). In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19., 2012, Búzios. Anais... São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, p. 4031-4040, 2012.

Pousa, G. P. A. G. Avaliação do desempenho de óxidos metálicos em reações de esterificação de ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja para a produção de biodiesel. 2007. 55f. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química, área de concentração em físico-química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

Quina, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. *Química Nova*, v. 27, n. 6, p.1028-1029, 2004.

Ravikovitch, P. I.; Haller, G. L.; Neimark, A. V. Density functional theory model for calculating pore size distributions: pore structure of nanoporous catalysts. *Advances in colloid and interface science*, v. 76, p. 203-226, 1998.

Rettore, R. P.; Martins, H. "Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais", Projeto da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais – CETEC, Belo Horizonte, v. 1, 1983.

Rezende, J. R. Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel. 2009. 61f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Alimentos, área de concentração em Engenharia de Processos de alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2009.

Ribeiro, M.; Lourenço, P.; Monteiro, J.; Ferreira-Dias, S. Kinetics of selective adsorption of impurities from a crude vegetable oil in hexane to activated earths and carbons. *European Food Research and Technology*, v. 213, n. 2, p. 132-138, 2001.

Rodrigues, C. E.; Gonçalves, C. B.; Batista, E.; Meirelles, A. J. Deacidification of vegetable oils by solvent extraction. *Recent Patents on Engineering*, v. 1, n. 1, p. 95-102, 2007.

Rodrigues, H. S. Obtenção de ésteres etílicos e metílicos, por reações de transesterificação, a partir do óleo da palmeira latino americana macaúba – *acromia aculeata*. 2007. 236f. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, área de concentração em Ciências - Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

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

Rukunudin, I. H.; White, P. J.; Bern, C. J.; Bailey, T. B. A modified method for determining free fatty acids from small soybean oil sample sizes. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 75, n. 5, p. 563-568, 1998.

Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.

Salame, I. I.; Badosz, T. J. Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 240, n. 1, p. 252-258, 2001.

Salvadori, B.; Dei, L. Synthesis of Ca(OH)_2 Nanoparticles from Diols. *Langmuir*, v. 17, n. 8, p. 2371-2374, 2001.

Samanta, A.; Chanda, D. K.; Das, P. S.; Ghosh, J.; Mukhopadhyay, A. K.; Dey, A. Synthesis of Nano Calcium Hydroxide in Aqueous Medium. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 99, n. 3, p. 787-795, 2016.

Santos, R. L. P.; Ribeiro, P. C.; Vieira, D. A.; Santos, P. T. A.; Sasaki, J. M.; Costa, A. C. F. M. Difração de raios X e refinamento por Rietveld de ferritas $\text{Mn}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada por reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, n. 3, p. 145-150, 2011.

Santos, H. F.; Castilho, E. W.; Jorio, A.; Miranda, A. M.; Armond, R. A. S. Z.; Achete, C. A.; Ferreira, E. H. M.; Anconi, C. P. A.; Almeida, W. B. Estudo teórico e experimental de espectros infravermelho de ésteres de ácido graxo presentes na composição do biodiesel de soja. *Química Nova*, v. 35, n. 9, p. 1752-1757, 2012.

Santos, E. M.; De Carvalho Teixeira, A. P.; Da Silva, F. G.; Cibaka, T. E.; Araújo, M. H.; Oliveira, W. X. C.; Lago, R. M. New heterogeneous catalyst for the esterification

of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake. *Fuel*, v. 150, p. 408-414, 2015.

Saqib, M.; Mumtaz, M. W.; Mahmood, A.; Abdullah, M. I. Optimized Biodiesel Production and Environmental Assessment of Produced Biodiesel. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 17, p. 617-623, 2012.

Schettino Jr., M. A.; Freitas, J. C. C.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1663 -1668, 2007.

Schwanke, A. J.; Pergher, S. B. C. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica. *Perspectiva*, v. 36, n. 135, p. 113-125, 2012.

Scott, R. W. Colorimetric determination of hexuronic acids in plant materials. *Analytical Chemistry*, v. 51, n. 7, p. 936-941, 1979.

Sevilla, M.; Mokaya, R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy & Environmental Science*, v.7, n.4, p.1250-1280, 2014.

Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 89, n. 2, p. 143-151, 2010.

Sharma, Y. C.; Singh, B.; Upadhyay, S. N. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*, v. 87, n. 12, p. 2355-2373, 2008.

Sharma, Y. C. Adsorption characteristics of a low-cost activated carbon for the reclamation of colored effluents containing malachite green. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, n. 3, p. 478-484, 2011.

Silva, C. L. M. Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol. 2005. 78f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

Simka, W.; Piotrowski, J. Robak, A.; Nawrat, G. Electrochemical treatment of aqueous solutions containing urea. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 39, n. 7, p. 1137-1143, 2009.

Sing, K. S. W.; Everett, R. A. W.; Haul, R. A. W.; Pierotti, R. A.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

Soares, V. C. Comportamento Térmico, Químico e Físico da Madeira e do Carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em Diferentes Idades. 2011. 109f. Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

Soleimani, M.; Kaghazchi, T. Adsorption of gold ions from industrial waster water using activated carbon derived from hard shell of apricot stones-An agricultural waste. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 13, p. 5374-5383, 2008.

Stefanis, E.; Panayiotou, C. Study of the photochemical stability of paper deacidified with dispersions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles in alcohols. *Restaurator*, v. 29, n. 2, p. 125-138, 2008.

Taglieri, G.; Mondelli, C.; Daniele, V.; Pusceddu, E.; Scoccia, G. Synthesis, Textural and Structural Properties of Calcium Hydroxide Nanoparticles in Hydro-Alcoholic Suspension. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, v. 4, p. 50-59, 2014.

Taglieri, G.; Daniele, V.; Del Re, G.; Volpe, R. A New and Original Method to Produce $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Nanoparticles by Using an Anion Exchange Resin. *Advances in Nanoparticles*, v. 4, n. 2, p. 17-24, 2015.

Tang, Y.; Qiang, L., Chen. Preparation and characterization of activated carbon from waste ramulus mori. *Chemical Engineering Journal*, v. 203, p. 19-24, 2012.

Tang, Z. X.; Claveau, D.; Corcuff, R.; Belkacemi, K.; Arul, J. Preparation of nano CaO using thermal-decomposition method. *Materials Letters*, n. 13, v. 62, p. 2096-2098, 2008.

Taspinar, O. O.; Ozgul-Yucel, S. Lipid adsorption capacities of magnesium silicate and activated carbon prepared from the same rice hull. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 110, n. 8, p. 742-746, 2008.

Teng, H.; Yeh, T. S.; Hsu, L. Y. Preparation of Activated Carbon From Bituminous Coal With Phosphoric Acid Activation. *Carbon*, v. 36, n. 9, p. 1387-1395, 1998.

Thanh, L. T.; Okitsu, K.; Boi, L. V.; Maeda, Y. Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: a review. *Catalysts*, v. 2, n. 1, p. 191-222, 2012.

Thommes, M.; Kaneko, k.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

Tongpoothorn, W.; Sriuttha, M.; Homchan, P.; Chanthai, S.; Ruangviriyachai, C. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Desig*, v. 89, n. 3, p. 335-340, 2011.

Urbańczyk, E.; Sowa, M.; Simka, W. Urea removal from aqueous solutions - a review. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 46, n. 10, p. 1011-1029, 2016.

Uskokovic, V. Nanotechnologies: What we do not know. *Technology in Society*, v. 29, n. 1, p. 43-61, 2007.

Vadi, M.; Ghaseminejhad, E. Comparative study of isotherms adsorption of Oleic acid by activated carbon and multi-wall carbon nanotube. *Oriental Journal of Chemistry*, v. 27, n. 3, p. 973, 2011.

Van Gerpen, J. Biodiesel processing and production. *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 10, p. 1097-1107, 2005.

Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Mccullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schilenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. Effect of Surfactante/Silica Molar Rations on The Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. *Chemical Materials*, v. 6, n. 12, p. 2317-2326, 1994.

Veksha, A.; Bhuiyan, T. I.; Hill, J. M. Activation of aspen wood with carbon dioxide and phosphoric acid for removal of total organic carbon from oil sands produced water: Increasing the yield with bio-oil recycling. *Materials*, v. 9, n. 1, p. 20, 2016.

Vitela-Rodriguez, A. V.; Rangel-Mendez, J. R. Arsenic removal by modified activated carbons with iron hydro(oxide) Nanoparticles. *Journal of Environmental Management*, v. 114, p. 225-231, 2013.

Wan Isahak, W. N. R.; Ramli, Z. A. C.; Mohamed Hisham, M. W.; Yarmo, M. A. Magnesium oxide nanoparticles on green activated carbon as efficient CO₂ adsorbent. In: *AIP Conference Proceedings*, v. 1571, n. 1, p. 882-889, 2013.

Wang, Y.; Eli, W.; Liu, Y.; Long, L. Synthesis of Environmentally Friendly Calcium Oleate Detergent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 22, p. 8561-8565, 2008.

Wang, G. J.; Wang, Y.; Liu, Y.; Liu, Z.; Guo, Y.; Liu, G.; Yang, Z.; Xu, M.; Wang, L. Synthesis of highly regular mesoporous Al-MCM-41 from metakaolin. *Applied Clay Science*, v. 44, n. 1, p. 185-188, 2009.

Wang, L.; Wang, S.; Deng, X.; Zhang, Y.; Xiong, C. Development of coconut shell activated carbon-tethered urease for degradation of urea in a packed bed. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 2, n. 3, p. 433-439, 2013.

Warren, B. E. X-ray diffraction in random layer lattices. *Physical Review*, v. 59, n. 9, p. 693, 1941.

Watkins, D.; Nuruddin, M.; Hosur, M.; Tcherbi-Narteh, A.; Jeelani, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 4, n. 1, p. 26-32, 2015.

Wei, S. U.; Li, Z. H. O. U.; Yaping, Z. H. O. U. Preparation of Microporous Activated Carbon from Raw Coconut Shell by Two-step Procedure. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 14, n. 2, p. 266-269, 2006.

Wei, F.; Zhao, Q.; Lv, X.; Dong, X. Y.; Feng, Y. Q.; Chen, H. Rapid magnetic solid-phase extraction based on monodisperse magnetic single-crystal ferrite nanoparticles for the determination of free fatty acid content in edible oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 61, n. 1, p. 76-83, 2012.

Xiao, X.; Zhang, F.; Feng, Z.; Deng, S.; Wang, Y. Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, v. 65, p. 4-12, 2015.

Yang, H.; Deng, Y.; Du, C.; Jin, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. *Applied Clay Science*, v.47, n. 3, p.351-355, 2010.

Yang, J.; Qiu, K. Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 165, n. 1, p. 209-217, 2010.

Yang, R, T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, New Jersey, p. 94-130, 2003.

Yasutaka, K.; Takato, Y.; Takashi, K.; Kohsuke, M.; Hiromi, Y. Enhancement in adsorption and catalytic activity of enzymes immobilized on phosphorus-and calcium-modified MCM-41. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 115, n. 34, p. 10335-10345, 2011.

Yin, C. Y.; Aroua, M. K.; Daud, W. M. A. W. Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 403-415, 2007.

Young, C. A.; Miller, J. D. Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: an FT-NIR/IRS study and review. *International Journal of Mineral Processing*, v. 58, n. 1, p. 331-350, 2000.

Yusoff, N. R. B. M.; Bin Hj Hasan, S.; Binti Abdullah, N. H. Process to Produce Biodiesel Using *Jatropha Curcas* Oil (JCO). *International Journal of Materials Science and Engineering*, v. 1, p. 100-103, 2013.

Zabihi, M.; Asl, A. H.; Ahmadpour, A. H. M. A. D. Studies on adsorption of mercury from aqueous solution on activated carbons prepared from walnut shell. *Journal of Hazardous Materials*, v. 174, n. 1, p. 251-256, 2010.

Anexos

Metodologia de Síntese da MCM-41

A metodologia utilizada na obtenção da MCM-41 foi realizada com algumas modificações da síntese descrita por Grün e Unger (1999), onde o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi utilizado como agente tensoativo, tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica, NaOH como catalisador e água deionizada como solvente. Esses reagentes foram adicionados de acordo com a seguinte proporção molar: 0,12 CTAB: 1 TEOS: 0,6 NaOH: 100 H₂O.

As etapas da síntese são descritas a seguir: (i) dissolução do CTAB em NaOH (1,0 mol/L) e água. Essa mistura ficou 2 h sob agitação, em temperatura ambiente; (ii) adição, gota a gota, de TEOS sob agitação. Essa mistura ficou 24 h sob agitação, em temperatura ambiente; (iii) o material resultante foi lavado com água de mili-Q e filtrado até que a condutividade do sistema ficasse abaixo de 10 μ S/cm; (iv) o sólido resultante da filtração a vácuo (percussor da MCM-41) foi secado, por 12 h, na estufa a 60°C e (v) em seguida esse precursor foi calcinado a 550°C, por 6 h, sob fluxo de ar, obtendo-se assim a MCM-41.

Espectros UV-Vis das Soluções após Ensaio de Adsorção de Ureia

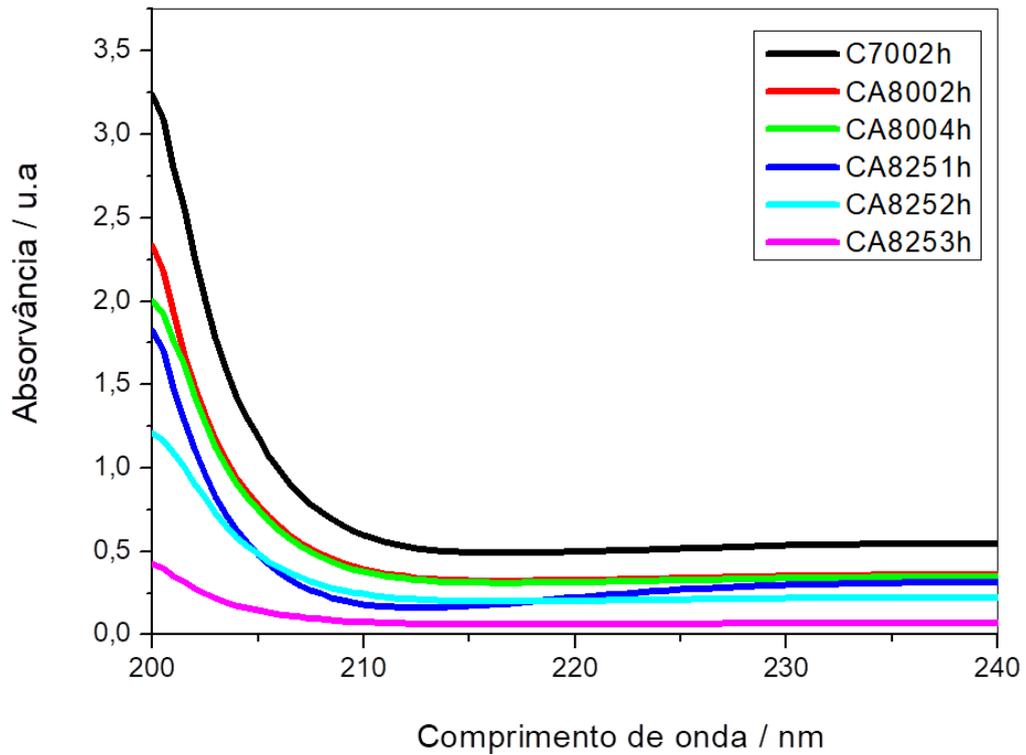


Figura 70 - Espectros UV-Vis das soluções após os ensaios de adsorção de ureia utilizando os adsorventes C7002h e CAs.

Espectros RMN ^1H das Amostras de Biodiesel

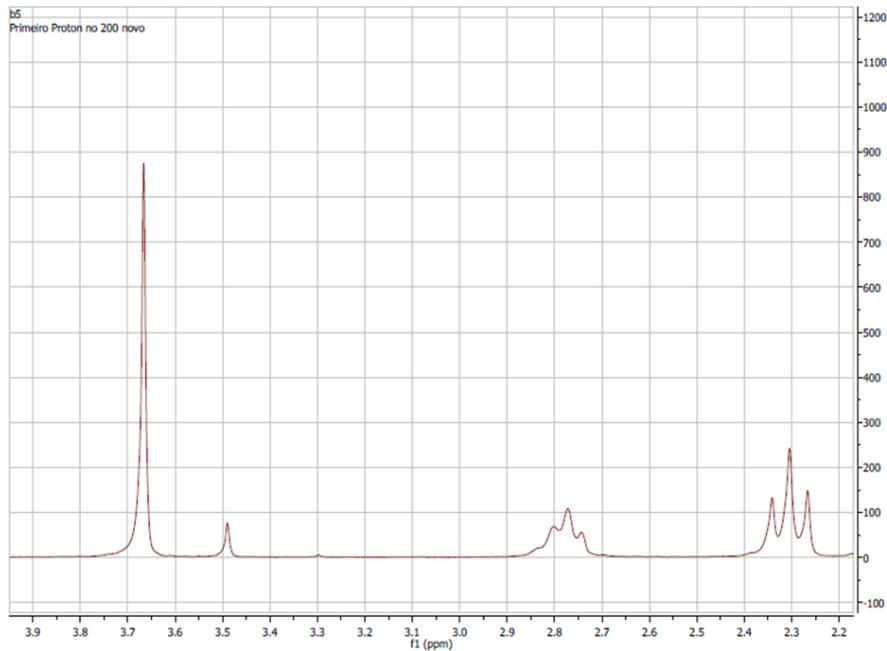


Figura 71 - Espectro RMN ^1H da amostra B_{5A}

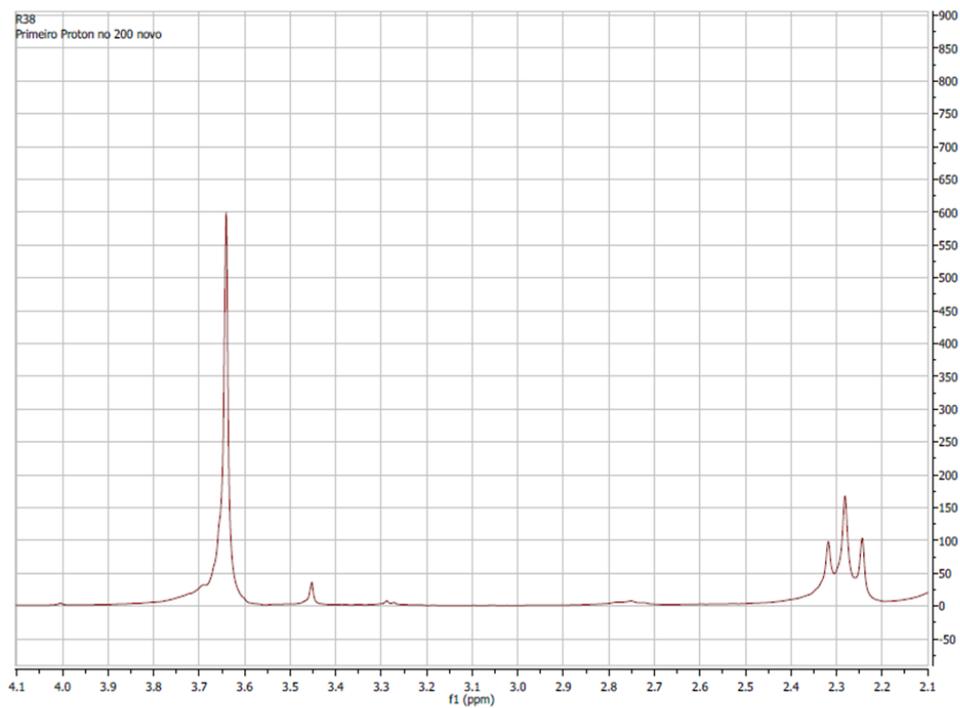


Figura 72 - Espectro RMN ^1H da amostra B_{5D}.

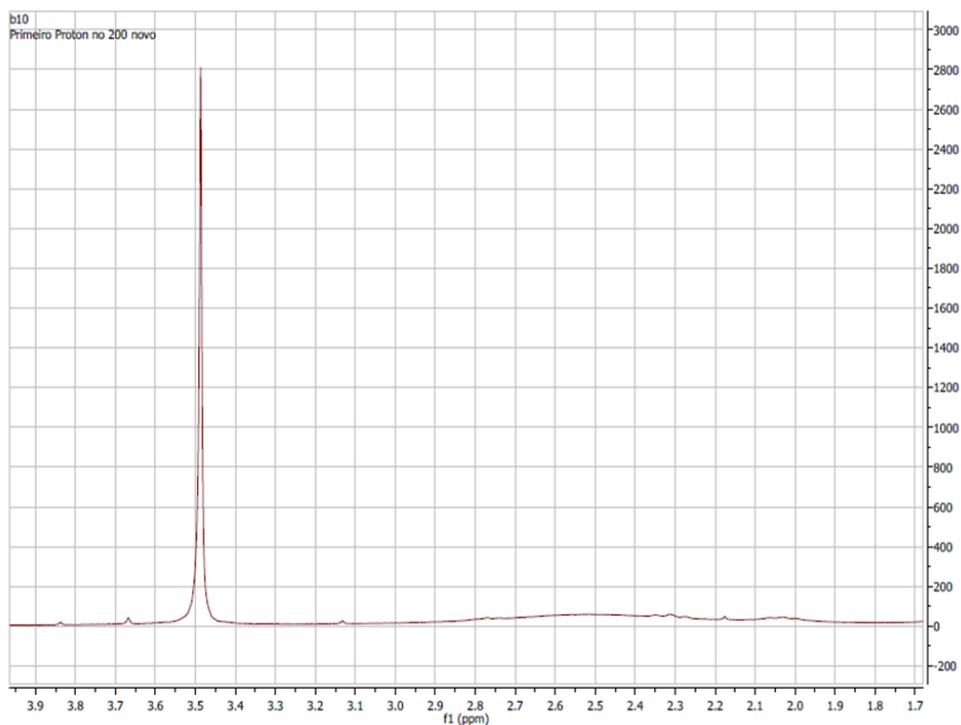


Figura 73 - Espectro RMN ^1H da amostra B_{10A}.

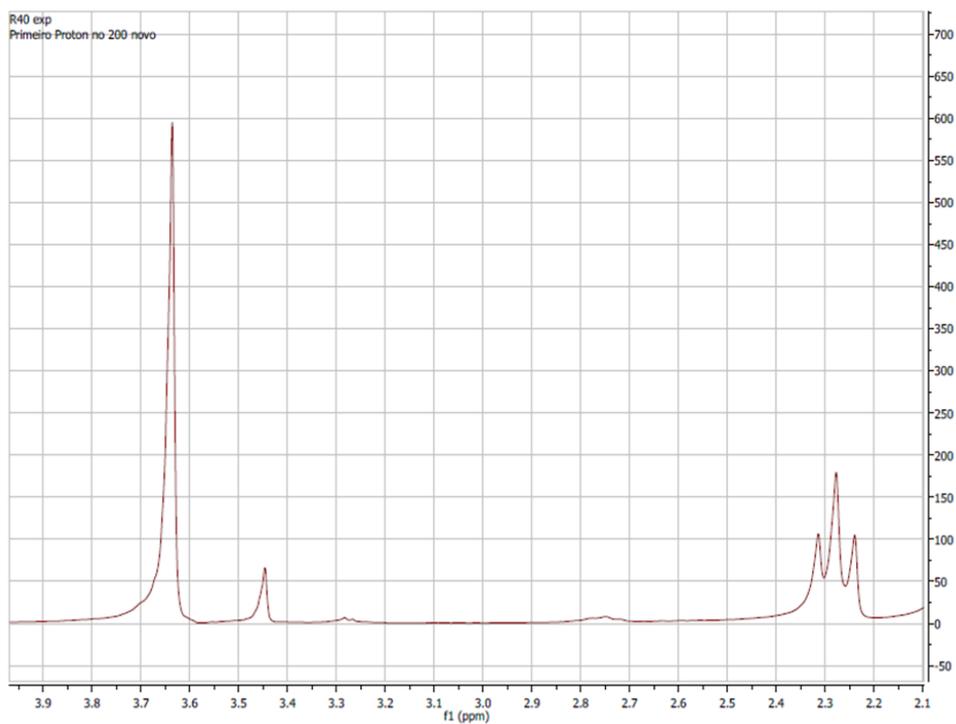


Figura 74 - Espectro RMN ^1H da amostra B_{10D}.

Pedido de Patente

Pedido Nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e Entrada na Fase Nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2017 0168360

Dados do Pedido

Natureza Patente: Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade:

“PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS ÁCIDOS, ADSORVENTES REATIVOS DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES, PROCESSO DE PRODUÇÃO E USO”

Resumo: A presente invenção trata de um processo de produção de biodiesel a partir de óleos ácidos, compreendendo uma etapa de adsorção reativa de ácidos graxos livres e uma etapa de transesterificação. Tal processo pode ser realizado sem qualquer etapa prévia de lavagem ou purificação do óleo. Os adsorventes reativos da presente invenção são obtidos por um processo que permite a síntese de nanopartículas de óxido ou hidróxido de cálcio, magnésio, estrôncio ou bário, suportadas em sílica MCM-41 ou carvões ativados, capazes de remover eficientemente ácidos graxos livres em óleos vegetais.

Inventores: Marcos Roberto do Nascimento Pereira, Arilza de Oliveira Porto, Rochel Montero Lago, Maria Helena Caño de Andrade, Adriana Barbosa Salviano, Thérèse Cibaka Ebambi, Ana Paula de Carvalho Teixeira e Sara Silveira Vieira.

