

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

GILVAN MOREIRA DA PAZ

**REESTRUTURAÇÃO DO SERPENTINITO INDUZIDA POR  
METAIS ALCALINOS NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS COM  
PROPRIEDADES BÁSICAS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE  
(TRANSESTERIFICAÇÃO) E ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICEx/DQ.1278<sup>a</sup>

T. 577<sup>a</sup>

GILVAN MOREIRA DA PAZ

**REESTRUTURAÇÃO DO SERPENTINITO INDUZIDA POR  
METAIS ALCALINOS NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS COM  
PROPRIEDADES BÁSICAS PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE  
(TRANSESTERIFICAÇÃO) E ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Ciências – Química.

BELO HORIZONTE

2018

P348r  
2018  
T

Paz, Gilvan Moreira da  
Reestruturação do serpentinito induzida por metais  
alcalinos na produção de materiais com propriedades  
básicas para aplicação em catálise  
(transesterificação) e absorção de CO<sub>2</sub> [manuscrito] /  
Gilvan Moreira da Paz. 2018.  
[vii], 111 f. : il.

Orientador: Rochel Montero Lago.

Coorientadora: Ana Paula de Carvalho Teixeira.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas  
Gerais - Departamento de Química.  
Inclui bibliografia.

1. Química inorgânica - Teses 2. Minerais  
silicatados - Teses 3. Catálise - Teses 4. Metais  
alcalinos - Teses 5. Absorção - Teses 6. Biodiesel -  
Teses 7. Dióxido de carbono - Teses I. Lago, Rochel  
Montero, Orientador II. Teixeira, Ana Paula de  
Carvalho, Coorientadora III. Título.

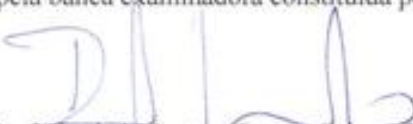
CDU 043

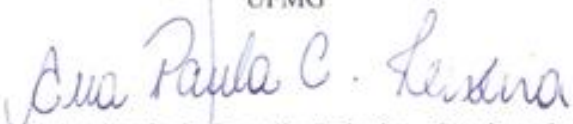


**"Reestruturação do Serpentinó Induzida por Metais Alcalinos na Produção de  
Materiais com Propriedades Básicas para Aplicação em Catálise  
(Transesterificação) e Absorção de CO<sub>2</sub>"**

**Gilvan Moreira da Paz**

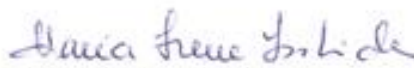
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

  
Prof. Rochel Montero Lago - Orientador  
UFMG

  
Prof. Ana Paula de Carvalho Teixeira - Coorientadora  
UFMG

  
Prof. Márcio José da Silva  
UFV

  
Prof. Patterson Patrício de Souza  
CEPET-MG

  
Prof. Maria Irene Yoshida  
UFMG

  
Prof. Wagner da Nova Mussel  
UFMG

Belo Horizonte, 27 de abril de 2018.

Este trabalho foi desenvolvido sob a orientação do **Dr. Rochel Montero Lago** e sob a colaboração do **Dr. Edmílson Miranda de Moura** (Química/UFPI)

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar presente em minha vida

Aos meus pais Miguel e Antônia por sempre acreditaram em mim

Aos meus irmãos e irmã e respectivas esposas(o) e a todos da família

A Suanara e família pela amizade e por ter me presenteado com meu filho João Francisco “pitoco”

Ao Prof. Dr. Rochel pela oportunidade, orientação, carinho, respeito, conselhos, ensinamentos, paciência, palavras de apoio e amizade

A Prof. Dr<sup>a</sup>. Ana Paula pela amizade, paciência, apoio e carinho

Ao Prof. Dr. Edmilson e a Prof. Dr<sup>a</sup>. Carla Verônica pela amizade, aprendizado e apoio sempre que precisei

Ao Prof. Dr. Ângelo de Fátima pela amizade, apoio e por ter acreditado em mim

A Dr<sup>a</sup>. Sara Vieira e a doutoranda Fabiane Ballotin pela amizade e imensa contribuição para a realização desse trabalho

Aos amigos que fiz no Grupo de Tecnologias Ambientais e no Laboratório de Biodiesel e Materiais

A todos do grupo de amigos “CAPES 7” pela eterna amizade

A todos os professores, servidores e prestadores de serviço do Departamento de Química e Pós-graduação em Química pelos ensinamentos e contribuições

A meus amigos da UFPI e IFPI pela amizade, apoio e motivação

A família Noronha por serem presentes e fundamentais para minha educação e dos meus irmãos

A Simone e sua família pela amizade e apoio, pois foi com eles que essa caminhada acadêmica teve início

A meus professores de química no ensino médio Carlos Magno e Walfran que me inspiraram

A empresa Pedras Congonhas, por fornecer a rocha serpentinito

A CAPES, ao CNPq e a FAPEMIG pelo suporte financeiro e pela bolsa de estudos concedido

**Giz  
(Legião Urbana)**

E mesmo sem te ver  
Acho até que estou indo bem  
Só apareço, por assim dizer  
Quando convém aparecer

Ou quando quero  
Quando quero

Desenho toda a calçada  
Acaba o giz, tem tijolo de construção  
Eu rabisco o sol  
Que a chuva apagou

Quero que saibas que me lembro  
Queria até que pudesses me ver  
És parte ainda do que me faz forte  
E, pra ser honesto só um pouquinho  
infeliz

Mas tudo bem, tudo bem, tudo bem  
Tudo bem, tudo bem, tudo bem

Lá vem, lá vem, lá vem de novo  
Acho que estou gostando de alguém  
E é de ti  
Que não me esquecerei

Quando quero  
(Tudo bem, tudo bem, tudo bem)

Quando quero  
(Tudo bem, tudo bem, tudo bem)

Quando quero  
Eu rabisco o sol que a chuva apagou  
Quando quero  
Acho que estou gostando de alguém

*(In memoriam de Cristiane Paz da Costa)*

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABELAS .....	iv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	v
RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Serpentinó.....	2
1.1.2 Aplicações do serpentinito .....	5
1.1.3 Materiais alternativos de interesse.....	6
1.2 Biodiesel.....	7
1.2.1 Histórico.....	7
1.2.2 Produção de biodiesel .....	8
1.2.3 Matérias-prima usadas na produção de biodiesel.....	9
1.2.4 Catalisadores utilizados na reação de transesterificação .....	10
1.3 Captura de CO <sub>2</sub> .....	13
1.3.1 Emissões de CO <sub>2</sub> : Cenário atual .....	13
1.3.2 Tecnologias aplicadas a captura de CO <sub>2</sub> .....	15
OBJETIVOS.....	20
CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
2.1 Parte I – Síntese e caracterização dos materiais .....	22
2.1.1 Fluorescência de raios X (RFX).....	23
2.1.2 Absorção atômica (AA).....	23
2.1.3 Termogravimetria (TG) .....	23
2.1.4 Difração de raios X (DRX) .....	24
2.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	24
2.1.6 Análise de área de superfície pelo método BET .....	24
2.1.7 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (IR) .....	24



2.2 Parte II – Síntese do biodiesel e estudos relacionados .....	25
2.2.1 Determinação da composição química e Massa Molar do óleo de soja	25
2.2.2 Síntese do Biodiesel .....	26
2.2.3 Reuso do catalisador .....	27
2.2.4 Avaliação da contribuição homogênea do catalisador .....	27
2.2.5 Quantificação do biodiesel .....	27
2.3 Parte III - Adsorção de CO <sub>2</sub> e estudos relacionados .....	28
2.3.1 Reações de absorção/dessorção.....	29
2.3.2 Avaliação do reuso do material.....	29
<b>CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ..</b>	<b>30</b>
3.1 Caracterização do serpentinito não-calcinado e calcinado a diferentes temperaturas .....	31
3.1.1 Composição química e perfil termogravimétrico (TG).....	31
3.1.2 Difração de raios X (DRX) .....	32
3.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) .....	33
3.2 Caracterização dos materiais Serpentinito/LiOH.....	35
3.2.1 Difração de raios X (DRX) .....	35
3.2.2 Termogravimetria (TG) .....	36
3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) .....	38
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
3.2.5 Análise de área de superfície pelo método BET .....	39
3.3. Caracterização dos materiais Serpentinito/NaOH .....	40
3.3.1 Difração de raios X.....	40
3.3.2 Termogravimetria (TG).....	41
3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR).....	42
3.3.4 Análise de área de superfície pelo método BET .....	44
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	44
3.4 Caracterização dos materiais Serpentinito/KOH .....	45

3.4.1	Difração de raios X(DRX) .....	45
3.5	Comparação entre as diferentes fases formadas .....	47
CAPÍTULO 4: APLICAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL .....		51
4.1	Determinação da composição química do óleo .....	52
4.2	Avaliação dos catalisadores obtidos na síntese de biodiesel .....	53
4.3	Síntese de biodiesel em diferentes temperaturas .....	55
4.3.1	Síntese dos materiais 5Na <sub>500</sub> , 5Na <sub>700</sub> , 5Na <sub>900</sub> , 10Na <sub>500</sub> , 10Na <sub>700</sub> e 10Na <sub>900</sub> .....	57
4.3.1	Difração de raios X (DRX) dos materiais 5Na <sub>500</sub> , 5Na <sub>700</sub> , 5Na <sub>900</sub> , 10Na <sub>500</sub> , 10Na <sub>700</sub> e 10Na <sub>900</sub> .....	58
4.3.2	Avaliação dos materiais 5Na <sub>500</sub> , 5Na <sub>700</sub> , 5Na <sub>900</sub> , 10Na <sub>500</sub> , 10Na <sub>700</sub> e 10Na <sub>900</sub> como catalisadores na síntese de biodiesel .....	60
4.4	Estudo cinético .....	61
4.5	Otimização dos parâmetros reacionais .....	62
4.5.1	Influência da concentração do catalisador .....	62
4.5.2	Influência da relação óleo/álcool .....	63
4.6	Comparação com outros materiais presentes na literatura .....	65
4.7	Estabilidade do catalisador: Reuso .....	66
4.8	Lixiviação do catalisador e avaliação da contribuição homogênea e heterogênea no meio reacional .....	67
4.9	Investigação da basicidade do material 20Na <sub>700</sub> .....	69
CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS COMO ABSORVENTES PARA CAPTURA DE CO <sub>2</sub> .....		74
5.1	Avaliação da capacidade absorviva dos materiais Serp <sub>700</sub> , 20Li <sub>700</sub> , 20Na <sub>700</sub> e 20K <sub>700</sub> .....	75
5.2	Síntese e caracterização dos materiais 5Li <sub>700</sub> , 10Li <sub>700</sub> e 30Li <sub>700</sub> .....	81
5.2.1	Difração de raios X (DRX) .....	82
5.2.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR) .....	84
5.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	85

5.2.4	Análise de área de superfície pelo método BET .....	86
5.3.	Avaliação da capacidade adsorviva dos materiais SERP <sub>700</sub> , 5Li <sub>700</sub> , 10Li <sub>700</sub> e 30Li <sub>700</sub> .....	87
5.5.	Ensaio isotérmico .....	88
5.6.	Avaliação da reversibilidade das reações de absorção/dessorção .....	94
	CONCLUSÕES .....	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	100

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1: Imagem da extração da rocha serpentinito em uma mina em Nova Lima, realizada pela empresa Pedras Congonhas LTDA. ....	3
Figura 1. 2: Estrutura das serpentinas (lizardita) - folhas octaédricas de $Mg(OH)_2$ ligadas a camadas tetraédricas de $SiO_4^{4-}$ . ....	3
Figura 1. 3: Estrutura da lizardita. ....	4
Figura 1. 4: Estrutura da antigorita. ....	4
Figura 1. 5: Estrutura da crisotila. ....	4
Figura 1.6: Principais aplicações para o serpentinito. ....	6
Figura 1.7: Esquema representativo da reação de transesterificação de triglicerídeos. ....	9
Figura 1. 8: Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos na presença de catalisador básico. ....	11
Figura 1. 9: Evolução das emissões de $CO_2$ . ....	14
Figura 1. 10: Emissão de $CO_2$ por setores no mundo no ano de 2104. ....	15
Figura 1.11: Esquema representativo das tecnologias opcionais para a separação de $CO_2$ . ....	16
Figura 1.12: Esquema representativo do mecanismo de dupla camada difusão do $CO_2$ sob a cerâmica de lítio. ....	18
Figura 3.1: Curva termogravimétrica do serpentinito não-calcinado. ....	32
Figura 3.2: Difratoograma de raios X do serpentinito não-calcinado e calcinado a 500, 700 e 900 °C. ....	33
Figura 3.3: Espectros de IR das amostras SERP, SERP <sub>500</sub> , SERP <sub>700</sub> e SERP <sub>900</sub> . ....	34
Figura 3.4: Difratoogramas das amostras SERP, 20Li <sub>500</sub> , 20Li <sub>700</sub> , e 20Li <sub>900</sub> . ....	36
Figura 3.5: Curvas termogravimétricas das amostras 20Li <sub>500</sub> , 20Li <sub>700</sub> e 20Li <sub>900</sub> . ....	37
Figura 3.6: Espectros de IR das amostras 20Li <sub>500</sub> , 20Li <sub>700</sub> e 20Li <sub>900</sub> . ....	38
Figura 3.7: Imagens de MEV das amostras 20Li <sub>500</sub> , 20Li <sub>700</sub> e 20Li <sub>900</sub> . ....	39
Figura 3.8: Difratoogramas de raios X das amostras SERP, 20Na <sub>500</sub> , 20Na <sub>700</sub> e 20Na <sub>900</sub> . ....	41
Figura 3.9: Termogravimetria das amostras 20Na <sub>500</sub> , 20Na <sub>700</sub> e 20Na <sub>900</sub> . ....	42
Figura 3.10: Espectros de IV das amostras 20Na <sub>500</sub> , 20Na <sub>700</sub> e 20Na <sub>900</sub> . ....	43

Figura 3.11: Imagens de MEV das amostras 20Na <sub>500</sub> , 20Na <sub>700</sub> e 20Na <sub>900</sub> . .....	45
Figura 3.12: Difrátogramas de raios X das amostras SERP, 20Li <sub>500</sub> , 20Li <sub>700</sub> , e 20Li <sub>900</sub> . .....	46
Figura 3.13: Representação da estrutura tridimensional dos átomos na estrutura do serpentinito.....	48
Figura 3.14: Formação da forsterita por calcinação do serpentinito a temperaturas superiores a 540 °C. ....	48
Figura 3. 15: Intercalação do serpentinito (lizardita) por difusão de íons metálicos (M <sup>+</sup> ) seguido de desidratação para formar óxidos de fórmula MSiMg.....	48
Figura 3.16: Representação da reação do serpentinito levando a forsterita e reagindo com os íons Na <sup>+</sup> para produzir o Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . ....	50
Figura 4.1: Cromatograma obtido por GC/FID para os ésteres metílicos do óleo de soja utilizado neste trabalho.....	53
Figura 4.2: Valores de teor de biodiesel (%) utilizando 20Li <sub>500</sub> , 20Li <sub>700</sub> , 20Li <sub>900</sub> , 20Na <sub>500</sub> , 20Na <sub>700</sub> , 20Na <sub>900</sub> , 20K <sub>500</sub> , 20K <sub>700</sub> e 20K <sub>900</sub> .....	55
Figura 4.3: Valores de teor de biodiesel (%)obtidos a 60 e 100 °C, utilizando os catalisadores 20Li <sub>700</sub> , 20Na <sub>700</sub> e 20K <sub>700</sub> .....	56
Figura 4.4: Esquema dos materiais produzidos a partir da impregnação com diferentes teores de sódio (5, 10 e 20 %) e tratamento térmico (500, 700 e 900 °C).....	58
Figura 4.5: Difrátogramas de raios X das amostras SERP, 5Na <sub>500</sub> , 5Na <sub>700</sub> e 5Na <sub>900</sub> .....	59
Figura 4.6: Difrátogramas de raios X das amostras SERP, 10Na <sub>500</sub> , 10Na <sub>700</sub> e 10Na <sub>900</sub> . ....	59
Figura 4.7: Valores de teor de biodiesel (%)utilizando os materiais 5Na <sub>500</sub> , 10Na <sub>500</sub> , 20Na <sub>500</sub> , 5Na <sub>700</sub> , 10Na <sub>700</sub> , 20Na <sub>700</sub> , 5Na <sub>900</sub> , 10Na <sub>900</sub> e 20Na <sub>900</sub> . ....	60
Figura 4.8: Valores de teor de biodiesel (%) em função do tempo (min) de reações de transesterificação utilizando os catalisadores SERP, 20Na <sub>500</sub> , 20Na <sub>700</sub> e 20Na <sub>700</sub> .....	61
Figura 4.9: Valores de teor de biodiesel (%) para o catalisador 20Na <sub>700</sub> em função da quantidade de catalisador 1%, 5%, e 10%.....	63
Figura 4.10: Valores de teor de biodiesel (%)o catalisador 20Na <sub>700</sub> em função da relação óleo/álcool 1:6, 1:9 e 1:12. ....	64
Figura 4.13: Reação a temperatura programada do 20Na <sub>700</sub> com CO <sub>2</sub> .....	69

Figura 4.16: TPD/CO <sub>2</sub> da amostra 20Na <sub>700</sub> (após pré-tratamento até 500 °C sob argônio e exposto a CO <sub>2</sub> a 500 °C).....	72
Figura 4.17: Representação esquemática da interação da molécula de metanol com os sítios básicos Si-O-Na <sup>+</sup> na estrutura do Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> . ....	73
Figura 5.1: Curvas de análise térmica dinâmica da capacidade de absorção dos diferentes materiais baseados em serpentinito impregnado com metais alcalinos.....	76
Figura 5.2: Difratoograma da amostra 20Li <sub>700</sub> antes e depois do 1° ciclo de reação com CO <sub>2</sub> .....	77
Figura 5.3: Representação esquemática da formação das fases Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> e MgO e reação com CO <sub>2</sub> .....	79
Figura 5.4: Curvas de capacidade de absorção do material impregnado com 20% de lítio e calcinado a diferentes temperaturas.....	80
Figura 5.5: Esquema dos materiais produzidos a partir da impregnação com diferentes teores de lítio (5, 10 e 30 %) e tratamento térmico a 700 °C.....	81
Figura 5.6: Difratoogramas de raios X das amostras de serpentinito impregnadas com diferentes porcentagens em massa de lítio e calcinadas a 700 °C .....	83
Figura 5.7: Representação da reação do serpentinito (lizardita) reagindo com os íons Li <sup>+</sup> para produzir o Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> , Li <sub>2</sub> MgSiO <sub>4</sub> e MgO.....	84
Figura 5.8: Espectros de IR das amostras 5Li <sub>700</sub> , 10Li <sub>700</sub> , 20Li <sub>700</sub> e 30Li <sub>700</sub> . ....	85
Figura 5.9: Imagens de MEV das amostras SERP <sub>700</sub> , 5Li <sub>700</sub> , 10Li <sub>700</sub> e 20Li <sub>700</sub> . 86	
Figura 5.10: Curvas de capacidade de absorção dos materiais 5Li <sub>700</sub> , 10Li <sub>700</sub> , 20Li <sub>700</sub> , 30Li <sub>700</sub> , 20Li <sub>500</sub> e 20Li <sub>900</sub> . ....	87
Figura 5.11: Isotermas de absorção de CO <sub>2</sub> do material 20Li <sub>700</sub> a diferentes temperaturas. ....	89
Figura 5.12: Linearização dos dados cinéticos de absorção de CO <sub>2</sub> com o modelo de Avrami-Erofeev. ....	93
Figura 5.13: Representação esquemática do estágio 1 (reação superficial com o CO <sub>2</sub> ) e estágio 2 (difusão de íons Li <sup>+</sup> para reagir com o CO <sub>2</sub> ).....	94
Figura 5. 14: Reação programada por temperatura com CO <sub>2</sub> de 20Li <sub>700</sub> em ciclos consecutivos de absorção/dessorção. ....	95
Figura 5.15: Difratoogramas de raios X do material 20Li <sub>700</sub> em após o 1°, 2° e 3° ciclo de absorção/dessorção.....	96

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Principais fases formadas após a calcinação do serpentinito não impregnado e impregnado com os íons $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ e $\text{K}^+$ .....	46
Tabela 4.1: Principais constituintes identificados no óleo de soja.....	53
Tabela 4.2: e Comparação dos diferentes catalisadores heterogêneos $20\text{Na}_{700}$ , akermanita, dolomita, caulim zeólita.....	65
Tabela 5.1: Parâmetros cinéticos para o modelo duplo exponencial.....	91
Tabela 5.2: Erros residuais obtidos para os modelos de dupla camada e Avrami-Erofeev após o tratamento dos dados isotérmicos.....	91
Tabela 5.3: Capacidade absorptiva ( $C_{\text{abs}}$ ), melhor temperatura de absorção ( $T_{\text{abs}}$ ) e ciclos de reuso para diferentes materiais, contendo a fase $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , obtido a partir de diferentes fontes de silício.....	97

## LISTA DE ABREVIATURAS

AIE – Agência Internacional de Energia

BET - Brunauer- Emmet-Teller

CG-FID - Cromatografia Gasosa acoplada com detector de ionização em chama

CLC - Chemical-LoopingCombustion

DRX - Difração de Raios X

DTG - Derivada primeira da curva Termogravimétrica

EM – Norma Europeia

EPTC - Energia Primária Total Consumida

ESA - Electrical Swing Adsorption

FRX – Fluorescência de Raios X

FTIR –Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

ICDD - International Centre for Diffraction Data

JCDPS - Joint Comittee on Powder Diffraction Standards

LAREMAR - Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

Mácido - Massa Molar do Ácido Graxo

Móleo- Massa Molar Média do óleo vegetal

PIB – Produto Interno Bruto

PSA – Pressure Swing Adsorption

PTSA – Pressure/Temperature Swing Adsorption

TG - Termogravimetria

TPD-MS –Temperatura Programada de Dessorção acoplado com Espectrômetro de Massas

TSA - Temperature Swing Adsorption



## RESUMO

O serpentinito é uma rocha formada por fases dos silicatos de magnésio hidratados, antigorita, lizardita e talco. Frações finas de resíduos dessa rocha foram impregnadas com íons lítio e sódio (5, 10, 20 e 30%) e tratadas termicamente em atmosfera de ar a 500, 700 e 900°C para a síntese de potenciais catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel e materiais sólidos absorventes para a captura de CO<sub>2</sub>. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, TG, IR, BET e MEV. A impregnação de serpentinito com íons lítio levou à formação das fases Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>, MgO e Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, e com íons sódio foram formadas as fases Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, MgO e Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

Os materiais obtidos foram testados como catalisadores para a síntese de biodiesel. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o serpentinito impregnado com íons sódio e foram obtidas conversões (%) maiores que 90%, quando se utilizou 5% em massa do catalisador e uma razão molar óleo:álcool de 1:9 a 100 °C por 3 horas. O estudo sobre a estabilidade desse catalisador foi realizado pelo método do reuso consecutivo, e observou-se que o material pode ser reutilizado por 5 ciclos; uma diminuição das conversões foi observada provocada pela possível aglomeração do material em contato com o óleo. O estudo para a avaliação da contribuição homogênea/heterogênea do catalisador no sistema reacional, sugeriu um sistema misto, com predominância heterogênea.

Os estudos de captura de CO<sub>2</sub>, mostrou que os materiais obtidos a partir da impregnação do serpentinito com íons lítio possuem alta capacidade de absorção. O estudo isotérmico mostrou que na temperatura de 600 °C a quantidade de CO<sub>2</sub> capturada no equilíbrio foi de aproximadamente 36,5%. O modelo de Avrami-Erofeev foi o que forneceu o melhor ajuste aos dados isotérmicos e descreveu melhor o sistema em dois estágios em comparação ao modelo duplo exponencial. O sólido manteve-se estável durante os 04 (quatro) ciclos de absorção/dessorção. Os resultados obtidos até o momento, mostraram que os materiais produzidos são uma interessante alternativa para o aproveitamento do resíduo da extração de serpentinito.

**Palavras-chave:** serpentinito, biodiesel, captura de CO<sub>2</sub>, catálise heterogênea, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

## ABSTRACT

The serpentinite rock is formed by phases of magnesium silicates hydrated, antigorite, lizardite and talc. Fine fractions of this rock were impregnated with lithium and sodium ions (5, 10, 20 and 30%) and thermally treated in air at 500, 700 and 900 °C for the synthesis of potential heterogeneous basic catalysts for the production of biodiesel and solid absorbent materials for CO<sub>2</sub> capture. The obtained materials were characterized by XRD, TG, FTIR, BET and SEM. The impregnation of serpentinite with lithium ions induced the formation of the phases Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>, MgO and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, and with sodium ions the phases Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> were formed.

The obtained materials were tested as catalysts for the biodiesel synthesis. The best results were obtained using the serpentinite impregnated with sodium ions and conversions (%) were obtained greater than 90%, when it was used 5%, oil: alcohol ratio of 1: 9 at 100 ° C for 3 hours. The stability study of this catalyst was done by reuses after transesterification reactions, by the consecutive reuse method, and it was observed that the material can be reused for 5 cycles, but with a decrease in yield caused by the possible agglomeration of the material in contact with the oil. The study for the evaluation of the homogeneous/heterogeneous contribution of the catalyst in the reaction system, suggested a mixed system, with heterogeneous predominance.

The CO<sub>2</sub> capture studies showed that the materials obtained from the impregnation of serpentinite with lithium ions have high absorption capacity. The isothermal study showed that at the temperature of 600 °C the amount of CO<sub>2</sub> captured at equilibrium was approximately 35%. The Avrami-Erofeev model fitted better to the isothermal data and better describing the two-stage system compared to the double exponential model. The reversibility of the absorption/desorption reactions was evaluated by performing four cycles. The solid remained stable during the 4 (four) cycles. The results obtained show that the materials produced are an interesting alternative for the use of the serpentinite extraction residue.

**Keywords:** serpentinite, biodiesel, CO<sub>2</sub> capture, heterogeneous catalysis, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

# CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

---

## 1.1 Serpentinito

A serpentinização é, provavelmente, o processo metamórfico de hidratação mais importante que ocorre em diferentes regiões da litosfera terrestre, incluindo o fundo dos oceanos, e leva à formação de minerais como o serpentinito, brucita, entre outros [1]. O serpentinito possui um caráter ultramáfico, ou seja, apresenta mais de 70 % de minerais máficos (ferromagnesianos), em sua composição, e apresenta uma mineralogia com baixo teor de sílica e alumínio, no entanto possui um alto teor de Mg e em alguns casos pode conter metais pesados como Cr, Ni e Co. Além disso, eles são formados em condições de temperatura mediana (100-700 °C) e pressão (hidrotermalismo ou metassomatismo) mais próximas às condições de superfície, o que lhes confere maior estabilidade em relação à maioria dos demais minerais primários intemperizáveis [2].

A rocha serpentinito, Figura 1.1, é uma mistura de minerais pertencente ao grupo das serpentinas, apresenta coloração esverdeada e é encontrada na natureza em diferentes regiões do planeta [3]. A fórmula molecular das serpentinas é  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , sua estrutura é constituída de folhas octaédricas ricas em magnésio ligadas a folhas tetraédricas ricas em silício, na proporção de 1:1, Figura 1.2, e podem também conter em sua composição cátions metálicos  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Al^{3+}$  [4,5]. O serpentinito, estruturalmente, em sua maioria, é formado por três minerais com a mesma composição química: lizardita, antigorita e crisotila. Por se tratar de uma mistura de minerais hidratados, outros minerais podem ser encontrados associados ao serpentinito entre eles talco ( $Mg_3Si_4O_{11}H_2O$ ), brucita ( $Mg(OH)_2$ ), magnesita ( $MgCO_3$ ) e outros [6].



Figura 1.1: Imagem da extração da rocha serpentinito em uma mina em Nova Lima, realizada pela empresa Pedras Congonhas LTDA. Fonte: Ballotín *et al.* [7].

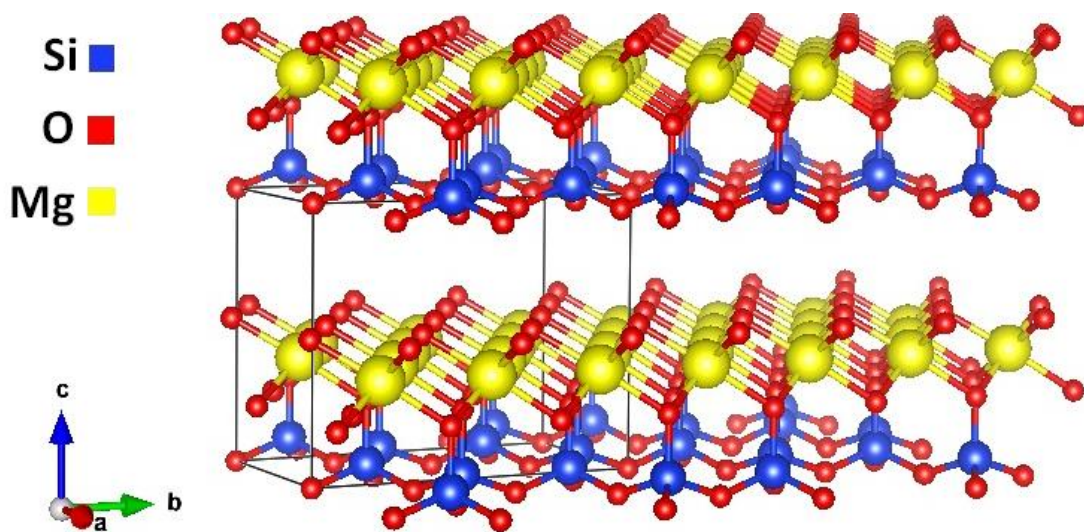


Figura 1.2: Estrutura das serpentinas (lizardita) - folhas octaédricas de  $Mg(OH)_2$  ligadas a camadas tetraédricas de  $SiO_4^{4-}$ . Fonte: Autoria própria

Lizardita, antigorita e crisotila são minerais que contêm a mesma fórmula química ( $Mg_3Si_2O_4(OH)_5$ ), mas estruturas diferentes, devido ao balanceamento das camadas octaédricas compostas por  $Mg(OH)_2$  (brucita) e tetraédricas compostas por  $SiO_4^{4-}$  [8], que podem se dispor retas ou curvadas. A lizardita apresenta estrutura

planar, devido às distorções dos cátions nas camadas octaédrica e tetraédrica (Figura 1.3). A antigorita (Figura 1.4) é composta por camadas onduladas, na qual a camada octaédrica é contínua e a camada tetraédrica muda periodicamente de orientação. Por outro lado, a crisotila (Figura 1.5), forma estruturas tubulares, é deficiente em  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  [9] e possui textura fibrosa. Estudos mostraram que apresenta alta toxicidade em razão de sua propensão de causar asbestose [10].

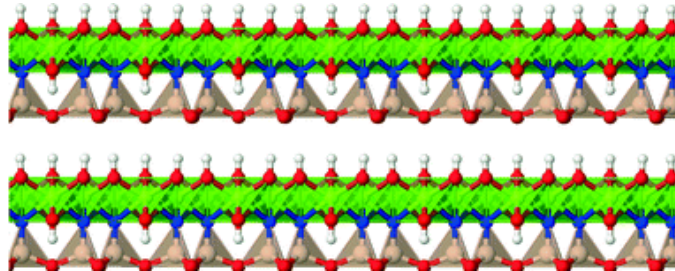


Figura 1. 3: Estrutura da lizardita. Fonte: Demichelis *et al.* [11].

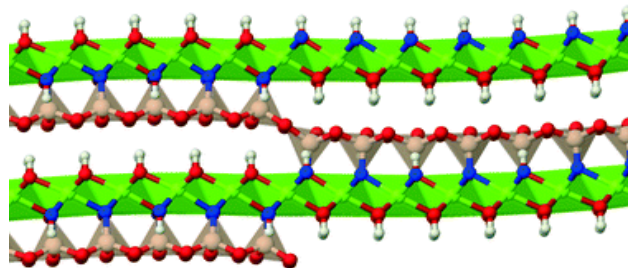


Figura 1. 4: Estrutura da antigorita. Fonte: Demichelis *et al.* [11].

:

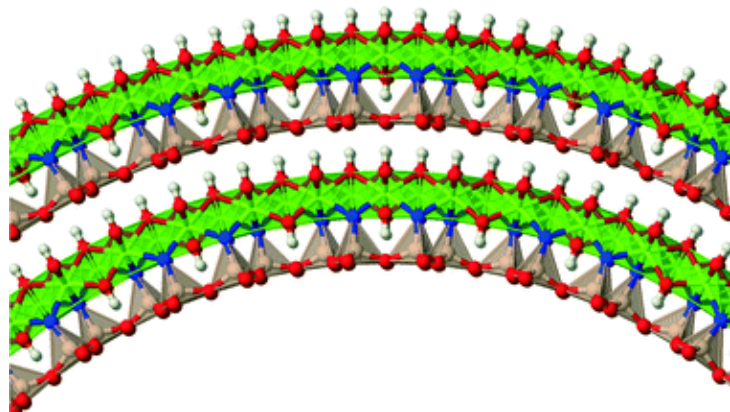


Figura 1. 5: Estrutura da crisotila. Fonte: Demichelis *et al.* [11].

Estudos mostraram que na maioria dos países como Finlândia [12], Estados Unidos, Porto Rico e Canadá [13], a crisotila faz parte da constituição do serpentinito. Entretanto, no Brasil, a crisotila não tem sido encontrada associada à rocha, como no Rio Grande do Sul [14] e na mina em Nova Lima – Minas Gerais, fato interessante e positivo, já que a mesma foi parcialmente banida do mercado devido à sua toxicidade [15].

### 1.1.2 Aplicações do serpentinito

As primeiras aplicações para o serpentinito surgiram, provavelmente, no período neolítico como matéria-prima para a construção de machados e materiais cortantes rudimentares [16]. Tradicionalmente o serpentinito é utilizado na construção civil e em artigos de decoração [17], mas em razão de sua composição química rica em diferentes metais, em especial (magnésio e silício) e da organização em camadas que seus polimorfos possuem, novas e diferentes aplicações em diversas áreas de interesse tecnológico tem sido dada a essa rocha, Figura 1.6, agregando valor à toda a sua cadeia produtiva.

Prates *et al.* [18] utilizaram o serpentinito como fonte de nutrientes na cultura e na produção do crambe. A aplicação desse mineral sem enxofre aumentou os teores de N, P, K, Ca e Mg e a produção de sementes. Dermatas *et al.* [19] estudaram a remoção de íons  $\text{Cr}^{6+}$  por sedimentos de serpentinito. Neste trabalho, diferentes parâmetros foram analisados para avaliar a influência na remoção dos íons em estudo, entre eles: mineralogia, pH, tamanho de partícula e concentração inicial dos íons  $\text{Cr}^{6+}$ . Os resultados mostraram que a remoção dos íons  $\text{Cr}^{6+}$  podem ser atribuídos a fenômenos de adsorção e de redução. Purenovic *et al.* [20] estudaram a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e dos corantes aniônicos (vermelho Procion MX-5B, Laranja Procion e Preto Ramazol) por amostras de serpentinito. Neste estudo diferentes parâmetros como tempo de contato, massa do adsorvente e pH foram avaliados. Os resultados mostraram que remoções acima de 98% podem ser obtidas. Tauber *et al.* [21] utilizaram o serpentinito puro como matéria-prima para a produção de magnésio metálico e compostos de magnésio pelo ataque de sua estrutura com HCl em diferentes condições experimentais. Neste estudo foi mostrado que uma recuperação de 99,5% de magnésio pode ser alcançada.

Ballotin *et al.* [7] utilizaram o serpentinito como matéria prima para a obtenção de materiais baseados na fase  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$ . Neste trabalho o serpentinito foi

impregnado com íons  $K^+$  em diferentes teores (5, 10 e 20%) e calcinados a 500, 700 e 900 °C. Esses materiais apresentaram excelentes resultados como catalisadores heterogêneos para a obtenção de biodiesel. Teir *et al.* [22] obtiveram como produto principal hidromagnesita,  $(Mg_5(OH)_2(CO_3)_4 \cdot 4H_2O)$ , pela reação do serpentinito com diferentes ácidos (HCl e  $HNO_3$ ) e posterior adição de  $CO_2$ , tornando o serpentinito um promissor sequestrador dessa molécula. No entanto, a fração fina resultante dessa extração ainda representa um rejeito.

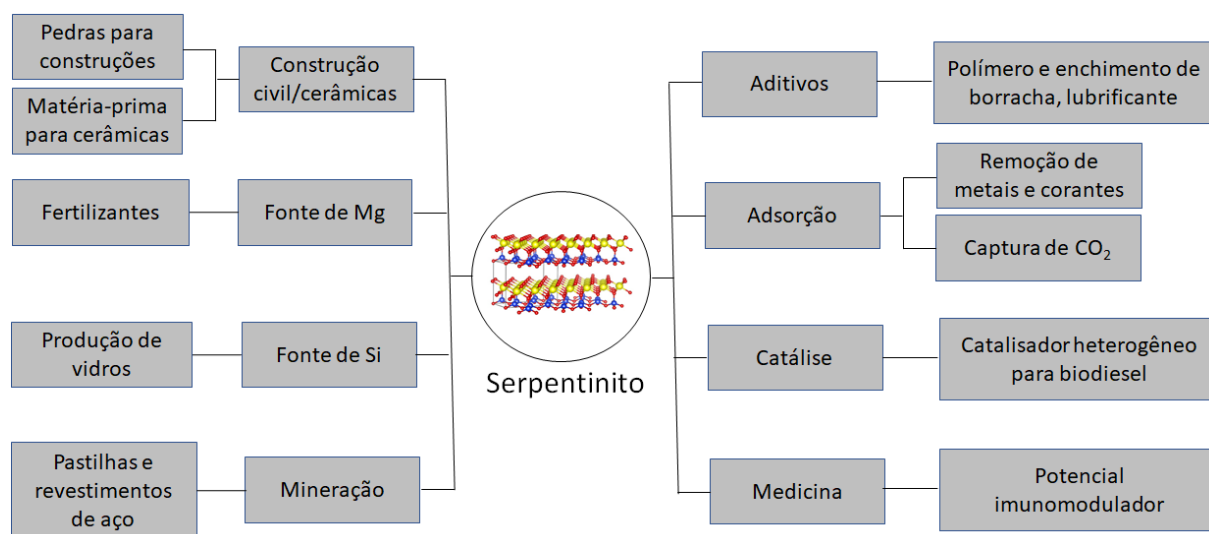


Figura 1.6: Principais aplicações para o serpentinito.

### 1.1.3 Materiais alternativos de interesse

Nos últimos anos materiais derivados de minerais [23], biomassa [24], resíduos industriais e agrícolas [25] tem atraído a atenção como potenciais catalisadores para serem utilizados na síntese de biodiesel [26]. Jiayan *et al.* [26] estudaram a atividade do  $Ca_2MgSi_2O_7$  (akermanita) para essa aplicação. A akermanita faz parte dos silicatos e é membro do grupo dos minerais melite. Além disso, ela tem uma elevada abundância natural, sendo encontrada em escórias de alto-forno, rochas ígneas e metamórficas [27].

Dolomita, uma rocha formada principalmente por carbonato duplo de cálcio e magnésio ( $CaMg(CO_3)_2$ ), foi utilizada como precursor para a obtenção de uma mistura de  $CaO/MgO$  por calcinação. O material mostrou uma boa atividade e estabilidade como catalisador para a transesterificação do óleo *Jatropha Curcas* com metanol [28].

Teixeira *et al.* [15] estudaram o perfil térmico da crisotila na presença de  $KOH$  a 700 °C. Os resultados mostraram a segregação de  $MgO$  e a formação na superfície



do material de uma espécie  $K^+/MgO$  de alta basicidade, além de uma ótima atividade como catalisador na síntese de biodiesel.

Em um trabalho recente Ballotin *et al.* [7], realizaram estudos com serpentinito na presença de íons potássio e foi observada que a desidroxilação deste material leva à formação de uma nova fase,  $K_2MgSiO_4$ . Além disso, foi observado que a decomposição térmica desse material impregnado com potássio teve início a temperaturas menores que o serpentinito puro. Os materiais obtidos apresentaram promissores resultados como catalisadores heterogêneos frente à reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel. Nesse mesmo trabalho, estudos de dessorção por temperatura programada (TPD), mostraram que estes materiais possuem uma superfície muito básica, podendo também ser aplicados na captura de  $CO_2$ .

Atualmente, a extração dessa rocha gera uma grande quantidade de material com restrições mercadológicas (resíduos), em virtude da pouca demanda do mercado e com isso o produto fica estocado por um período longo. Segundo dados fornecidos pela Empresa Pedra Congonhas Ltda, este produto apresenta granulometria inferior à 3 mm e tem uma geração média de 3.000 toneladas mensais os quais não tem uma aplicação adequada. Sendo assim, aliado às suas propriedades básicas, torna-se importante o estudo da atividade catalítica do serpentinito, a fim de minimizar os seus rejeitos no ambiente e produzir o biodiesel, um combustível renovável.

## **1.2 Biodiesel**

### **1.2.1 Histórico**

No final do século XIX foi criado o motor a combustão interna por Rudolph Diesel. Inicialmente se utilizou como combustíveis óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, principalmente óleo de amendoim, e posteriormente passou-se a utilizar o petróleo bruto [29]. A grande disponibilidade do petróleo naquela época, em relação aos dias atuais, permitiu ser esse o principal combustível utilizado nesses motores [30].

No entanto, o uso direto de óleos vegetais e gorduras animais causa uma série de problemas ao motor, por conta da alta viscosidade destes que interferem diretamente na injeção do fluxo de combustível para a câmara de combustão, ocasionando uma queima incompleta do combustível, tendo como consequência a

formação de particulados e outros produtos que causam danos ao motor e principalmente ao meio ambiente [31].

Sendo assim, diferentes alternativas têm sido pesquisadas para diminuir a viscosidade de óleos vegetais e, assim, permitir o seu uso em motores diesel e com isso minimizar problemas operacionais. Entre essas alternativas destaca-se: o uso de misturas binárias com petrodiesel, pirólise, microemulsificação e transesterificação. Entre os processos citados a transesterificação é o mais eficiente [32]. Os ésteres produzidos na reação de transesterificação são comumente denominados biodiesel [33].

Enquanto produto pode-se dizer que o biodiesel tem as seguintes características: (a) possui baixos teores de enxofre e compostos aromáticos, proporcionando uma combustão mais limpa e sem a formação de SO<sub>2</sub> (gás que provoca a formação da chuva ácida) e de compostos cancerígenos; (b) é biodegradável e não tóxico (c) possui teor médio de oxigênio em torno de 11%, que contribui para uma melhor combustão; (d) possui alto número de cetano (aproximadamente 18% maior do que o diesel); (e) maior ponto de fulgor que o diesel convencional; (f) possui um nicho de mercado específico, diretamente associado às atividades agrícolas; (g) tem preço de mercado relativamente superior ao diesel comercial [34].

### **1.2.2 Produção de biodiesel**

O processo mais usado para a síntese do biodiesel se baseia na reação de transesterificação, Figura 1.7, na qual um óleo reage com o álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, o qual pode ser básico, ácido ou enzimático [35], e produz ésteres (biodiesel) e a glicerina. Essa reação é reversível e a razão molar óleo álcool é de 1:3, no entanto, há a necessidade de adicionar um excesso do álcool para que a conversão seja maior, e o equilíbrio seja deslocado no sentido dos produtos [36]. Variáveis como temperatura, a razão molar óleo: álcool, a quantidade e a natureza do catalisador, o álcool e o óleo utilizados são fatores que tem influência direta na conversão dos ésteres [37].

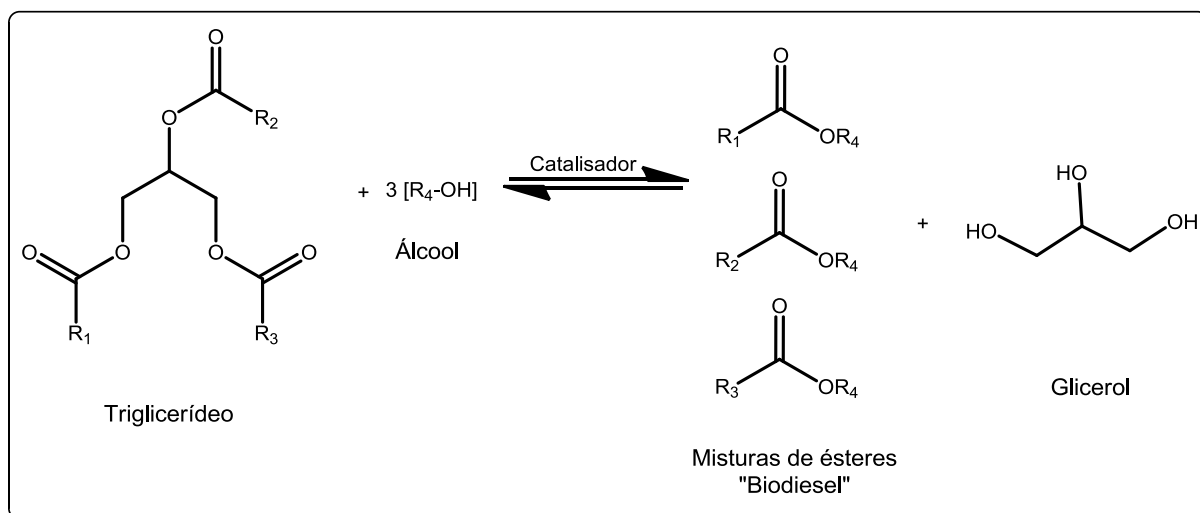


Figura 1.7: Esquema representativo da reação de transesterificação de triglicerídeos, onde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam às cadeias carbônicas dos ácidos graxos e R<sub>4</sub> a cadeia carbônica do álcool. Fonte: Meneghettiet *al.* [38].

### 1.2.3 Matérias-prima usadas na produção de biodiesel

Uma das principais razões que tornam a produção de biodiesel mais conveniente como um substituto de matriz energética é a acessibilidade de matérias-primas para a produção desse biocombustível em todo o mundo [39]. Há mais de 350 oleaginosas reconhecidas mundialmente com potenciais para a produção de biodiesel, além de o biodiesel poder ser derivado de diversas gorduras animais [40].

Os óleos mais utilizados na produção de biodiesel são os comestíveis como o óleo de soja [41], palma e girassol [42]. Óleos não comestíveis como o de pinhão manso [43] e babaçu [44] também estão sendo estudados. Óleos de origem animal como o óleo de peixe [45] e recentemente óleo provenientes de algas [46] e fritura [47] estão ganhando o seu espaço. A escolha do óleo na produção de biodiesel depende de três fatores: a distância do local a ser produzido o biodiesel, a disponibilidade e aceitação no mercado, além do custo, representado assim o óleo cerca de 60-80% do custo total da produção de biodiesel [48].

O óleo de soja possui, atualmente, potencial para atender ao mercado mundial produtor de biodiesel e isso se deve a diferentes fatores entre eles: a produção mundial em larga escala, a cadeia produtiva já consolidada e principalmente aos estudos genéticos que permitem que sua composição possa ser modificada para melhorar seu desempenho no setor de combustíveis [49].

#### 1.2.4 Catalisadores utilizados na reação de transesterificação

Tradicionalmente o biodiesel é obtido pela reação de transesterificação usando catalisadores homogêneos (ácido ou alcalino) ou heterogêneos [50]. Para a reação de transesterificação a catálise homogênea apresenta boas taxas de conversão em relação à heterogênea e geralmente em intervalos de tempo menores, porém, apresenta enormes dificuldades de separação dos produtos, o que acarreta um aumento no custo de produção [51].

Entre as vantagens em relação ao uso, a catálise heterogênea destaca-se pela facilidade envolvida na separação dos produtos e possível reutilização do catalisador, o que faz com que não haja a geração de efluentes aquosos, passando este processo a ser econômica e ecologicamente mais viável para a reação de transesterificação, quando comparado à catálise a homogênea [52]. No entanto, o envenenamento e a lixiviação do catalisador, são algumas de suas limitações.

##### 1.2.4.1 Transesterificação utilizando catalisadores homogêneos ácidos e básicos

Estudos sobre catalisadores ácidos têm sido realizados nos últimos anos, os ácidos sulfúrico, sulfônico, fosfórico e clorídrico são os mais utilizados para a transesterificação de óleos vegetais [53]. As reações utilizando estes catalisadores apresentam alto rendimento e tem a vantagem de esterificar e transesterificar óleos que apresentam uma grande quantidade de ácidos graxos em sua composição. Quando se utiliza catalisadores ácidos no processo de transesterificação, a presença de água no meio não seria um inconveniente para o processo, o que não acontece com os catalisadores básicos [49].

Nos processos que utilizam catalisadores ácidos é preciso uma alta razão molar álcool/óleo e um longo tempo de reação, os equipamentos utilizados no processo estão sujeitos à corrosão pela acidez e os produtos finais do processo precisam ser submetidos a uma neutralização, onerando assim os custos finais do processo [54].

A catálise mais utilizada para a produção de biodiesel, em escala industrial é a catálise homogênea alcalina, por apresentar rápidas e/ou altas taxas de conversão, utilizando catalisadores de baixo custo como o hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) [55]. A Figura 1.7 ilustra o mecanismo aceito para a reação de transesterificação de triglicerídeos com alcoóis na presença de um catalisador básico. Primeiramente o catalisador reage com o álcool formando uma espécie ativa, que é denominada alcóxido, como mostra a reação (i). Posteriormente o alcóxido faz um

ataque nucleofílico a carbonila presente no triglicerídeo, formando intermediários tetraédricos, de acordo com a reação (ii). A partir de um rearranjo dos intermediários, há a formação de outro alcóxido e um éster, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base, formado na reação (iii), regenera a base de partida. Os diglicerídeos e os monoglicerídeos são formados por este mesmo método formando na reação final mistura de ésteres e glicerina [38].

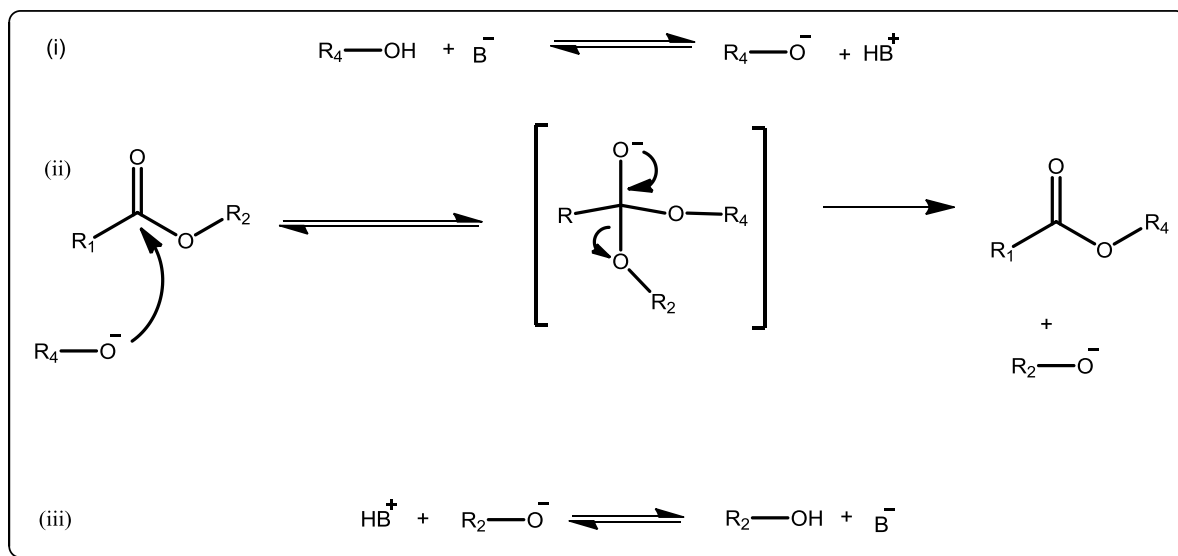


Figura 1.8: Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos na presença de catalisador básico. Fonte: Meneghetti *et al.* [38].

A fácil solubilidade dos catalisadores alcalinos homogêneos no meio reacional torna-se um inconveniente ao final do processo de lavagem do biodiesel, pois as soluções utilizadas para tal finalidade, normalmente água quente, ao final do processo necessitam passar por processos de neutralização. Uma quantidade excessiva de água no óleo pode favorecer a reação de hidrólise dos ésteres alquílicos obtidos e excesso de álcool pode favorecer a saponificação com estes tipos de catalisadores dificultando o processo de purificação do produto da reação, além do que, os processos envolvidos na reutilização destes catalisadores e os problemas ambientais decorrentes do processo, tornam os custos de produção dispendiosos [56].

#### 1.2.4.2 Catalisadores heterogêneos ácidos e básicos

Assim como no processo homogêneo, para a catálise heterogênea quando utilizados catalisadores ácidos, as condições de reação devem ser mais drásticas e o

tempo de reação deve ser maior. Muitos ácidos como óxido de zircônia, óxido de titânio, sílica sulfonada, já foram testados em reações de esterificação [57]. O catalisador superácido baseado em  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ , mostrou conversões de 93%, utilizando 3% do catalisador, a  $120^\circ\text{C}$  e 4 horas de reação [57]. Santos *et al.* estudaram reações de esterificação, utilizando catalisadores produzidos a partir da torta de biodiesel sulfonada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e mostraram conversões de 94% quando utilizados 20% em massa do catalisador [58].

A catálise básica heterogênea tem vantagens frente a catálise heterogênea ácida, uma vez que necessita de um tempo menor e condições mais brandas de reação. Os óxidos dos metais alcalinos terrosos ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{SrO}$ ) são catalisadores bastante estudados [59–62]. O  $\text{CaO}$  é um catalisador bastante conhecido, já que apresenta conversões medianas em condições brandas, e tem um tempo de vida longo. No entanto, sua utilização requer que o catalisador seja ativado antes do uso, uma vez que o mesmo sofre carbonatação e consequente desativação com o passar do tempo [62].

O óxido de magnésio,  $\text{MgO}$ , também é bastante utilizado, apresentando as mesmas limitações do  $\text{CaO}$ , além de apresentar menor atividade em relação ao óxido de cálcio. O óxido de estrôncio ( $\text{SrO}$ ) é muito reativo, porém alguns estudos indicam que este seja solúvel no meio reacional e o alto custo do  $\text{SrCO}_3$  em comparação com os  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$  limitam sua utilização [63].

A fase  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$ , presente numa série de materiais e tendo como precursor o serpentinito [7], foi responsável pelos promissores resultados como catalisadores para a obtenção de biodiesel. Uma das justificativas para esses resultados, foram as basicidades superficiais determinadas por estudos de dessorção por temperatura programada (TPD-MS) que mostraram que estes materiais possuem uma superfície muito básica. No entanto, materiais que possuem superfícies básicas podem ser utilizados como capturadores de gás carbônico, agregando valor aos materiais, bem como aos seus precursores.

### 1.3 Captura de CO<sub>2</sub>

#### 1.3.1 Emissões de CO<sub>2</sub>: Cenário atual

Questões ligadas ao meio ambiente têm sido tema de debates científicos, políticos e econômicos em todo o planeta. Há o interesse mundial para a atenuação de problemas ambientais relacionados à ação do homem nos mais diversos setores [64,65]. Como exemplos típicos, citam-se as contaminações dos recursos hídricos e dos solos por materiais orgânicos, metais pesados e compostos tóxicos em geral; e a poluição atmosférica provocada pela emissão principalmente de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e materiais particulados [64].

A presença desses gases em altas concentrações tem colocado em perigo a saúde humana, as culturas agrícolas, as espécies florestais e diversos ecossistemas, uma vez que podem ser os responsáveis pela potencialização do efeito estufa, o que tem contribuído para as alterações climáticas de alcance global [66]. O dióxido de carbono, metano e óxido nítrico, são os principais gases responsáveis pelo efeito estufa devido às suas capacidades de absorver e reemitir a radiação infravermelha (comprimento de onda entre 0,7 μm a 100 μm), emitida pela superfície da terra, além de apresentarem um alto tempo de permanência na atmosfera [67].

Uma das substâncias que mais causam preocupação a comunidade científica, em relação ao ambiente atmosférico, é o dióxido de carbono, isso em razão do constante aumento de sua concentração, Figura 1.9, desde o último século aos dias atuais [68] e o CO<sub>2</sub> corresponde a mais de 70% dos gases responsáveis pela intensificação do efeito estufa. De acordo com relatórios recentes do *Global Climate Change* sua concentração atualmente na atmosfera é maior que 400 ppm, superior ao nível máximo considerado seguro que é de 350 ppm [69].

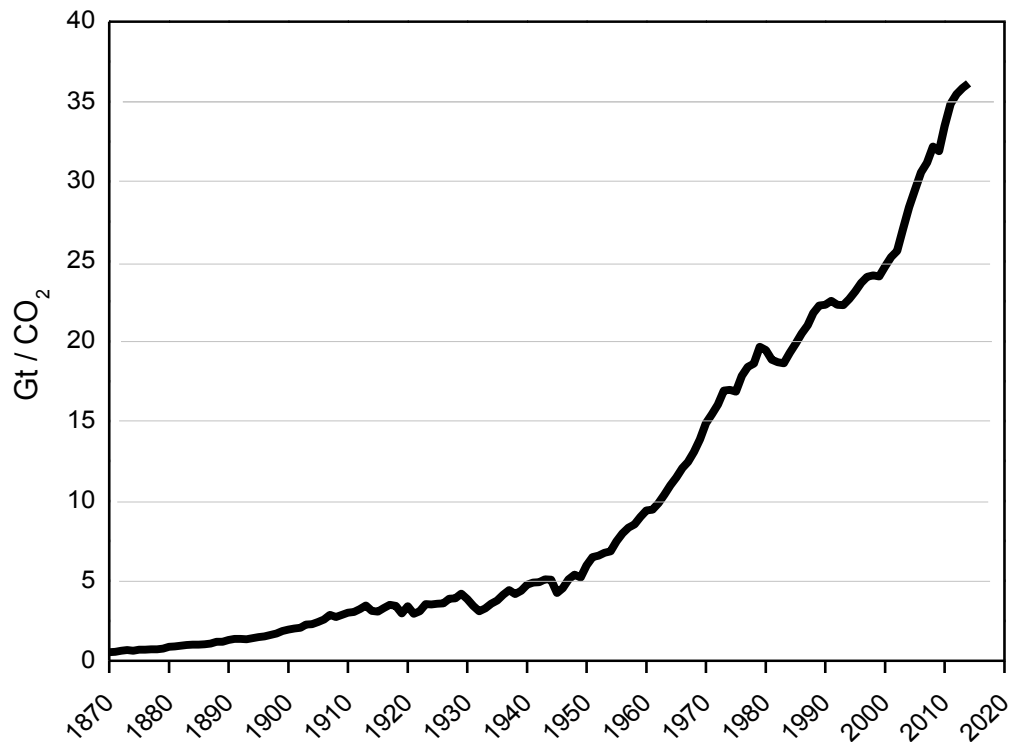


Figura 1.9: Evolução das emissões de CO<sub>2</sub> Fonte: AIE, (2016) [68].

De acordo com dados da AIE (2016) [68], Figura 1.10, dois setores, eletricidade (42%) e transporte (23%), foram responsáveis por quase dois terços da emissão de gases poluentes em 2014; destaca-se ainda a indústria com (19%). Embora tenham ocorrido avanços na adoção de fontes renováveis de energia, é provável que os combustíveis fósseis, ainda, permaneçam na condição de principal fonte de energia no planeta, o que implica a continuidade da emissão de CO<sub>2</sub> em níveis elevados [70].



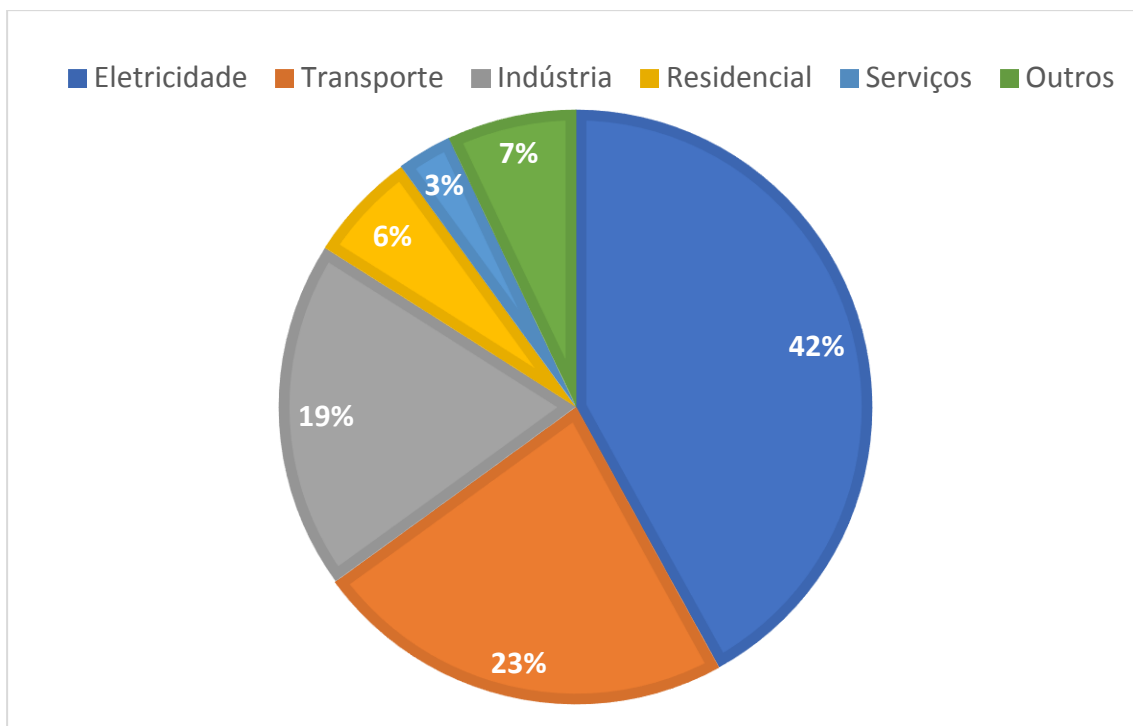


Figura 1.10: Emissão de CO<sub>2</sub> por setores no mundo no ano de 2104. Fonte: AIE, (2016) [75].

### 1.3.2 Tecnologias aplicadas a captura de CO<sub>2</sub>

Ao longo da história, a fotossíntese era o principal mecanismo para a remoção de CO<sub>2</sub> da atmosfera, no entanto com o rápido desenvolvimento da indústria no último século esse mecanismo não é mais suficiente [71]. Dessa forma a utilização de diferentes tecnologias vem sendo avaliada com o objetivo de reduzir a emissão desse gás. Essa redução pode ser alcançada de três formas distintas: (1) redução da demanda global de energia; (2) redução da geração de gases ricos em carbono e (3) aperfeiçoamento de métodos para sua captura [70].

A primeira opção requer uma revisão das atuais prioridades energéticas num cenário mundial e com isso um uso mais eficiente de energia. A segunda opção só é possível com a utilização de combustíveis não fósseis como o hidrogênio, energia eólica e das marés, energia nuclear, redução da queima de combustíveis fósseis para a geração de eletricidade e calor. A terceira opção envolve o desenvolvimento de tecnologias para capturar e armazenar mais CO<sub>2</sub>, sendo esta uma solução que permite, em médio prazo, que se continue a obter energia a partir de fontes fósseis até que se desenvolva o uso viável de fontes renováveis de energia [70,72].

O fluxograma que se segue, Figura 1.11, mostra as principais tecnologias com potencial de aplicação para a captura do CO<sub>2</sub>: absorção, adsorção, criogenia, CLC (*Chemical-looping-combustion*) e separação por membranas. A literatura contém inúmeros trabalhos [64,70,72–74] pormenorizando cada umas dessas tecnologias, dessa forma as seções seguintes irão abordar a captura de CO<sub>2</sub> em silicatos por ser o tema de uma parte deste trabalho.

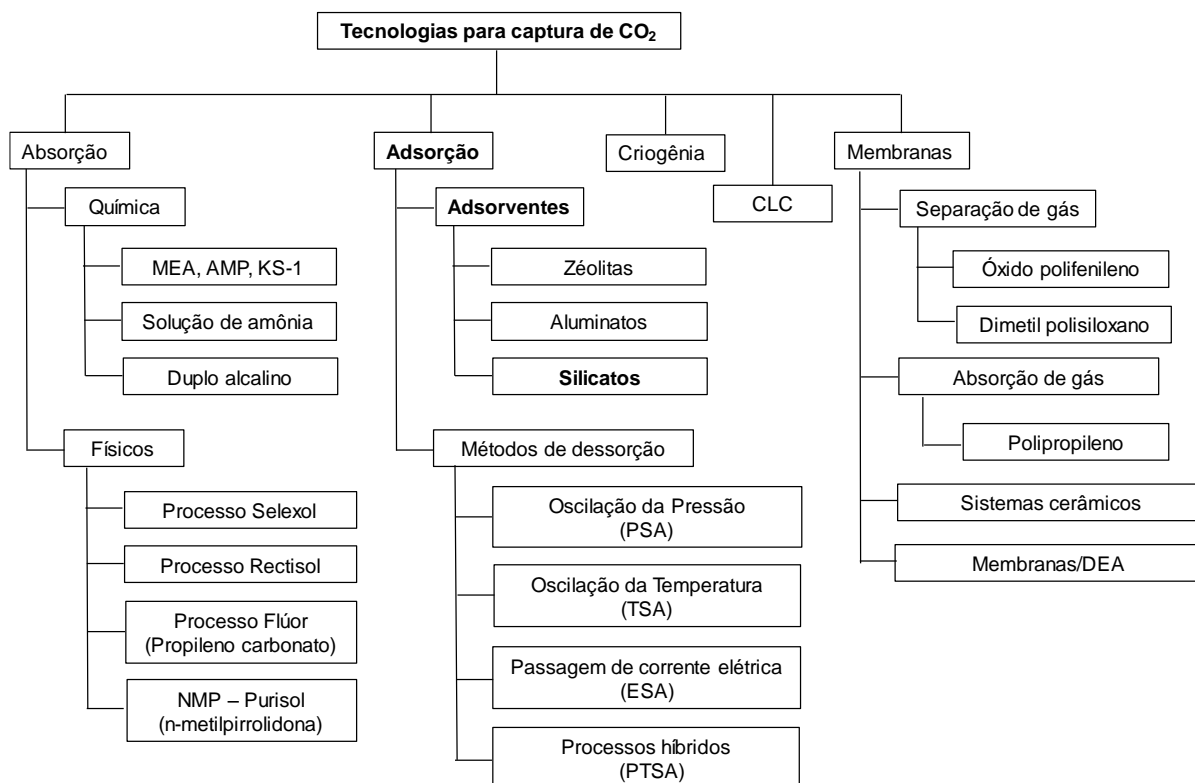
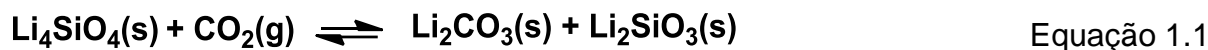


Figura 1.11: Esquema representativo das tecnologias opcionais para a separação de CO<sub>2</sub>. Fonte: Olaire *et al.* [79].

Diversos materiais sólidos podem ser utilizados para a captura de CO<sub>2</sub> [75], mas para isso alguns requisitos são necessários: (i) alta capacidade de adsorção e/ou absorção, (ii) elevada seletividade, (iii) condições brandas para regeneração, (iv) estabilidade durante ciclos de reuso, (v) tolerância à presença de umidade e outras impurezas e (vi) baixo custo [76]. Dentre os materiais que atendem as características citadas, os mais relatados na literatura são: carvão ativado [77], zeólitas [78], peneiras moleculares com aminas [79] e entre os compostos de lítio: zirconato (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>) [80] e mais recentemente o ortosilicato (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) tem se mostrado um promissor material [81–87].

O  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  é uma cerâmica de coloração branca e pode ser facilmente obtida pela calcinação de uma mistura de dióxido de silício e carbonato de lítio [88]. A reação gás-sólido entre o ortossilicato de lítio e o dióxido de carbono em altas temperaturas forma carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) e metassilicato de lítio, ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), Equação 1.1:



De acordo com a estequiometria da reação, para cada mol de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  são necessários 1 (um) mol de  $\text{CO}_2$ , dessa forma o ortossilicato de lítio possui uma capacidade teórica de adsorção de  $\text{CO}_2$  de 36,7% em massa. Diferentes terminologias são utilizadas para designar o processo de captura de  $\text{CO}_2$  pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Entre essas denominações temos: carbonatação [89], adsorção (quimiossorção) [90] e sorção (adsorção e absorção) [91]. Porém, ainda não há um consenso sobre qual o mecanismo e conseqüentemente a melhor forma de descrever esse processo. Assim, neste trabalho, esse processo será tratado como um fenômeno de absorção.

O  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  absorve  $\text{CO}_2$  em temperaturas abaixo de 720 °C e o desorve em temperaturas acima de 720 °C. Na faixa de temperatura em que ocorre a reação do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  com o  $\text{CO}_2$  a reação do produto  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  com o  $\text{CO}_2$  presente na atmosfera é pouco provável, devido à baixa temperatura de equilíbrio [92]. O  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  possui como desvantagem, em relação a outros materiais, um alto custo para sua obtenção, porém isso pode ser compensado por sua excelente capacidade de captura e estabilidade durante vários ciclos de absorção/dessorção [93].

O modelo de dupla camada, Figura 1.12, empregado para descrever o mecanismo de absorção de  $\text{CO}_2$  por  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  foi proposto por Lin e Ida [94] e tem sido utilizado com sucesso também para descrever o processo de absorção de  $\text{CO}_2$  para o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  [88,95,96]. Segundo Ortiz-Landeros *et al.* [97], esse mecanismo ocorre da seguinte forma: (1) adsorção de  $\text{CO}_2$ , por difusão, na superfície do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , seguida da difusão dos íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{O}^{2-}$  pelo material para formar o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . O  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  forma uma primeira camada, “shell”, envolta do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  “core” que não reagiu. O carbonato de lítio forma uma segunda camada recobrendo o  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Dessa forma, uma vez que a camada externa de carbonato alcalino é completamente formada, os íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{O}^{2-}$  tem que se difundir por todo o “shell” de  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  para continuar a reagir com  $\text{CO}_2$ . Da mesma forma, o  $\text{CO}_2$  também tem que se difundir por todo o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  externo. A partir deste ponto, o processo passa a ser controlado por processos

difusivos, sendo esta a etapa limitante [180] e a acumulação sucessiva da camada de produto limita o progresso da absorção.

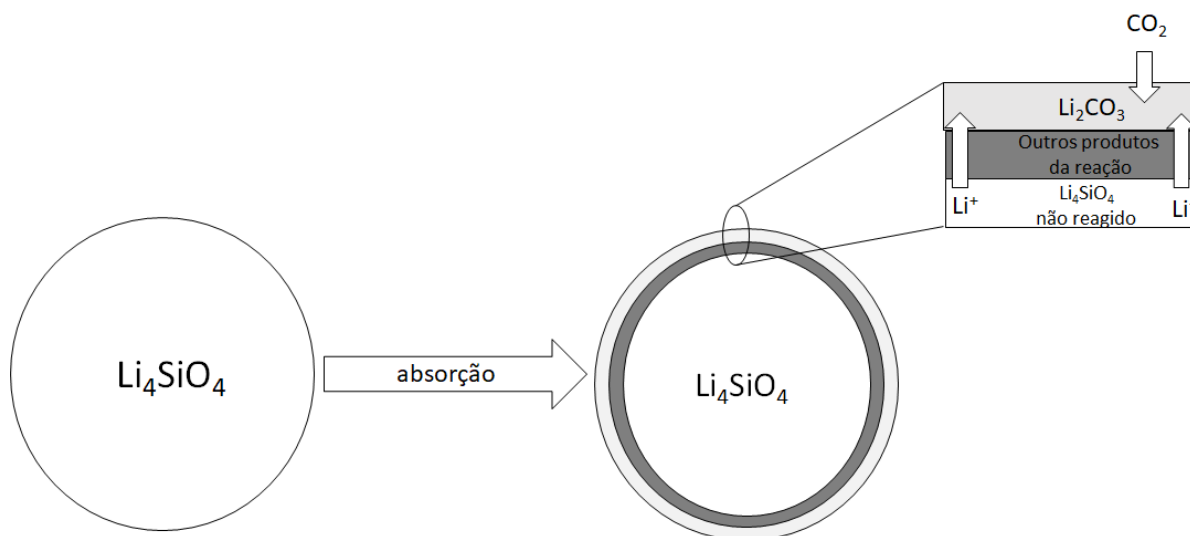


Figura 1.12: Esquema representativo do mecanismo de dupla camada difusão do  $\text{CO}_2$  sob a cerâmica de lítio. Fonte: Amorim, (2012) [98]. Modificada.

O primeiro trabalho empregando o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  na captura de  $\text{CO}_2$  foi relatado por Kato *et al.* [99]. Ele obteve essa fase utilizando  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (ambos PA) por reação no estado sólido a uma temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 horas. Foi observado que mesmo partindo-se de reagentes puros a capacidade teórica não é obtida, principalmente por conta da sinterização e decomposição do  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  em razão da alta temperatura de síntese.

A utilização de resíduos agrícolas de palha da casca do arroz como fonte de  $\text{SiO}_2$  para a síntese de  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  foi relatada por Wang *et al.* [100]. O  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  foi obtido a partir da mistura desse óxido (após um pré-tratamento com ácido cítrico) e  $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$  na razão molar de 4,1:1 e calcinado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. Capacidades absorptivas de  $\text{CO}_2$  superior a 30 % e 15 ciclos de reuso foram obtidas.

A argila caulim, um aluminossilicato, com um teor de 45,8 % de  $\text{SiO}_2$  e 37,5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi utilizada por Gao *et al.* [101] como fonte de silício para a obtenção da fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . O mineral foi primeiro pré-tratado com ácidos e bases, então foi lavado e calcinado até ser obtido o óxido de silício. O  $\text{SiO}_2$  obtido anteriormente foi misturado com  $\text{LiNO}_3$  em etanol numa razão molar de 4:1 e amônia foi adicionada lentamente a solução. Após 3 horas a mistura foi seca e calcinada a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. O maior

valor de capacidade adsorptiva obtido foi de 33,8 % numa temperatura de 700 °C, sendo que o material após 10 ciclos de reuso ainda se mostrou ativo para a captura de CO<sub>2</sub>.

Shan *et al.* [102] utilizaram diatomito com um teor de 75,3 % de SiO<sub>2</sub> como fonte para o ortossilicato de lítio. O Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> foi preparado numa razão molar de 5,2:1 de Li:Si. LiNO<sub>3</sub> foi dissolvido em etanol, em seguida a diatomito foi adicionado e a mistura permaneceu sob agitação por 4 horas e em seguida amônia foi adicionada lentamente. A solução foi seca a 80 °C e o pó calcinado a temperaturas entre 600 e 700 °C por 4 horas. A melhor capacidade adsorptiva obtida foi de 34 % numa temperatura de 620 °C e 10 ciclos de reuso.

Neste trabalho, frações finas dos resíduos gerados do processo de extração da rocha serpentinito, foram utilizadas como matéria-prima para a obtenção de sólidos básicos que possam atuar tanto como catalisadores para a síntese de biodiesel, como para sólidos capturadores de CO<sub>2</sub>.

## OBJETIVOS

### Objetivo geral

Esse projeto tem por objetivo o desenvolvimento de novos materiais básicos a partir da rocha serpentinito e avaliar o potencial dos mesmos como catalisadores heterogêneos básicos para a produção de biodiesel e absorventes para a captura de CO<sub>2</sub>.

### Objetivos específicos

- (i) Desenvolver e caracterizar os novos catalisadores sólidos básicos, utilizando a rocha serpentinito, impregnado com LiOH e NaOH seguido de calcinação a diferentes temperaturas.
- (ii) Comparar os catalisadores inéditos com os materiais obtidos a partir da impregnação do serpentinito com KOH em condições reacionais semelhantes.
- (iii) Utilizar os materiais produzidos para a síntese de biodiesel, utilizando a rota metanólica, por catálise heterogênea.
- (iv) Otimizar os parâmetros de síntese (cinética da reação, concentração do catalisador e razão álcool/óleo) para os catalisadores que apresentarem as melhores conversões.
- (v) Estudar a estabilidade (reuso) do melhor catalisador.
- (vi) Avaliar a contribuição homogênea na reação catalítica de síntese de biodiesel na presença do melhor catalisador obtido.
- (vii) Utilizar os materiais produzidos para a captura de CO<sub>2</sub> por processos de absorção.
- (viii) Identificar da faixa de temperatura experimental na qual ocorrem as absorções de CO<sub>2</sub>.
- (ix) Avaliar a cinética da reação de absorção em diferentes condições operacionais para o melhor adsorvente.
- (x) Avaliar as modificações estruturais do sólido após o pré-tratamento, após a reação de absorção e após a reação de dessorção para o melhor adsorvente.
- (xi) Avaliar a estabilidade do sólido após ciclos de absorção/dessorção para o melhor adsorvente.

## **CAPÍTULO 2: MATERIAIS E MÉTODOS**

---

## 2.1 Parte I – Síntese e caracterização dos materiais

Amostras de serpentinito na forma de pó, retidas em peneiras malha 200, fornecidas pela empresa Pedras Congonhas Ltda, foram impregnadas com soluções aquosas de LiOH (Sigma Aldrich) ou NaOH (Synth), sob leve aquecimento em chapa de aquecimento e agitação moderada, na proporção de 20% em massa de íons Lítio ( $\text{Li}^{1+}$ ) ou Sódio ( $\text{Na}^{1+}$ ) em relação à massa da rocha. Os materiais foram secos durante 24 horas em estufa a 80 °C e calcinados em uma mufla a 500, 700 e 900 °C durante 3 horas em atmosfera de ar, Figuras 2.1 e 2.2.

Os catalisadores obtidos foram nomeados levando-se em consideração a temperatura de calcinação dos mesmos. Por exemplo, para o material 20Li<sub>700</sub>, 20Li indica o teor de 20%, em massa, de lítio e 700 representa a temperatura na qual o material foi tratado termicamente (700 °C) em atmosfera de ar.

Para comparar as possíveis modificações que foram causadas pelos metais na estrutura e conseqüentemente na atividade catalítica do material produzido, amostras de serpentinito puro também foram tratadas a 500, 700 e 900°C. A impregnação do serpentinito com íons  $\text{K}^{+}$  foi repetida, segundo o procedimento e condições descritos por Ballotin *et al.* [7], e o material obtido comparado com os demais materiais.

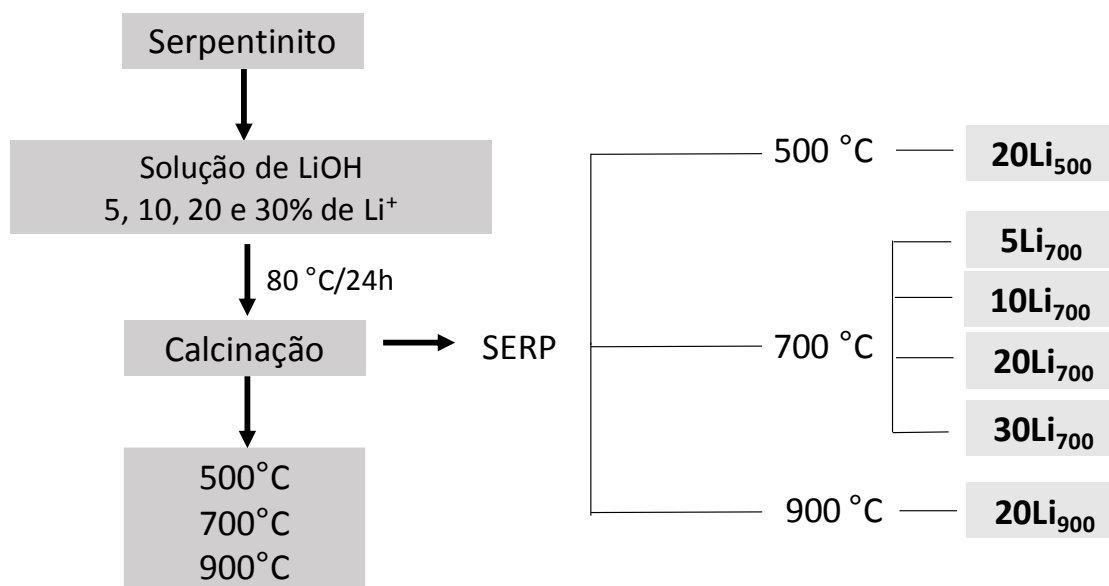


Figura 2. 1: Esquema dos materiais produzidos a partir da impregnação com diferentes teores de lítio (5, 10, 20e 30 %) e tratamento térmico (500, 700 e 900 °C).



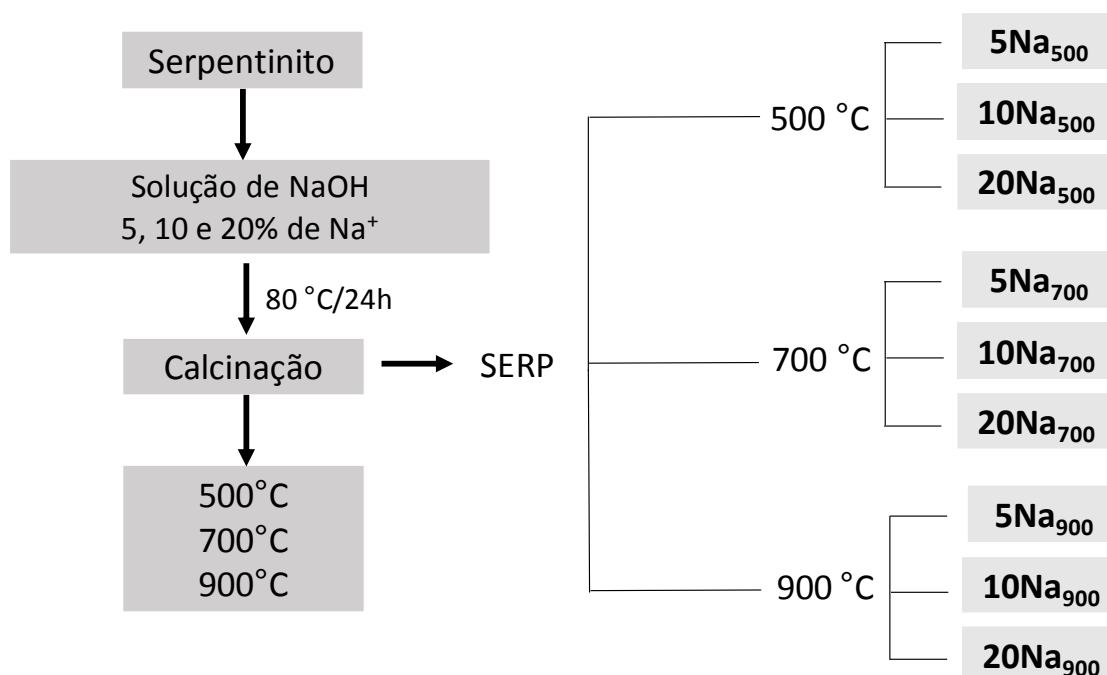


Figura 2. 2: Esquema dos materiais produzidos a partir da impregnação com diferentes teores de sódio (5, 10 e 20 %) e tratamento térmico (500, 700 e 900 °C).

### 2.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química, quantitativa, do serpentinito foi determinada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX) em um espectrômetro Shimadzu EDX-720 sob vácuo. As medidas foram realizadas no laboratório credenciado pela empresa Pedra Congonhas Ltda.

### 2.1.2 Absorção atômica (AA)

Os teores de alguns elementos (Fe, Ni e Mg) foram dosados na rocha serpentinito por absorção atômica. As medidas foram realizadas no espectrômetro modelo Hitachi-Z8200, acoplado a um forno de grafite Hitachi, do Departamento de Química da UFMG.

### 2.1.3 Termogravimetria (TG)

Para o estudo do comportamento térmico dos materiais, foram realizadas medidas por termogravimetria. As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram realizadas no laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG, em um equipamento Shimadzu DTG 60H com fluxo de ar sintético

(50 mL min<sup>-1</sup>), faixa de temperatura de 30-1000°C e razão de aquecimento 10 °C min<sup>-1</sup>, utilizando massas de amostras de aproximadamente 6 mg.

#### **2.1.4 Difração de raios X (DRX)**

Os estudos de difração de raios X foram realizados usando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-7000 com CuK $\alpha$  (1,5406 Å), com um intervalo de 2 $\theta$  de 5 a 80° e velocidade de varredura de 4° min<sup>-1</sup>, no Laboratório de Difração de Raios X - Departamento de Química da UFMG. Os picos de difração foram indexados usando o software Crystallographica Search-Match (version 2.1.1.1) e a base de dados JCPDS - (Joint Committee Powder Diffraction Standard).

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

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. As imagens foram obtidas em um equipamento FEI Quanta 200 – FEG com um detector integrado Pegasus: EDS (espectrômetro de raio-x de energia dispersiva) utilizando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram dispersas em acetona, depositadas em uma placa de silício e metalizadas com ouro.

#### **2.1.6 Análise de área de superfície pelo método BET**

As áreas específicas superficiais das amostras foram analisadas por absorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K utilizando o equipamento Autosorb1-MP Quantachrome do Laboratório de Tecnologias Ambientais da UFMG. As amostras (130 mg) foram degaseificadas a 200 °C durante 24 horas antes das análises.

#### **2.1.7 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho(IR)**

Os materiais também foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um aparelho Perkin Elmer Spectrum 100, com faixa espectral de 400 a 4.000 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4cm<sup>-1</sup> e 32 scans. Os espectros de absorção de infravermelho foram obtidos com pastilhas de KBr (1:100mg).

### 2.1.8 Dessorção a Temperatura Programada (TPD-MS)

Com o objetivo de determinar os sítios básicos superficiais das amostras, as mesmas foram analisadas em um equipamento NETZSCH TG/STA acoplado com um espectrômetro de massas Aelos, modelo 7.0 (TGA-MS), no Laboratório de Tecnologias Ambientais da UFMG.

O pico base ( $m/z = 44$ ) foi selecionado para ser monitorado. Previamente às análises, as amostras foram tratadas em um forno tubular horizontal com atmosfera de  $N_2$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) a  $500^\circ\text{C}$  durante 1 hora, com o objetivo de limpar a superfície do material. Em seguida, a  $50^\circ\text{C}$  as amostras foram colocadas em contato com o gás  $CO_2$  ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) durante 1 hora, para saturar os sítios básicos superficiais dos materiais. Finalmente, os catalisadores foram aquecidos até  $900^\circ\text{C}$ , em uma atmosfera de argônio, com uma taxa de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . O pico selecionado foi monitorado durante o processo de aquecimento.

Com o objetivo de quantificar o  $CO_2$  adsorvido e desorvido pela superfície dos materiais, a área embaixo da curva dos sinais foi utilizada para calcular a quantidade de  $\text{mmol g}^{-1}$  de  $CO_2$ , levando em conta as perdas de massa da análise termogravimétrica.

## 2.2 Parte II – Síntese do biodiesel e estudos relacionados

### 2.2.1 Determinação da composição química e Massa Molar do óleo de soja

A determinação do teor dos ácidos graxos presentes no óleo de soja foi feita de forma indireta após um processo de esterificação descrito por Hartman e Lago (1973) [103]. A análise foi realizada em um equipamento GC-FID (Thermo Scientific GC Ultra, equipado com uma coluna capilar HP-5MS da Agilent DB-5 HT 30 m x 0,25 mm, diâmetro interno de 0,10  $\mu\text{m}$ , Hélio com vazão de  $1 \text{ mL min}^{-1}$  como gás de arraste. A temperatura da interface foi de  $260^\circ\text{C}$ ; e a do injetor,  $240^\circ\text{C}$ ; a temperatura inicial da coluna utilizada foi de  $60^\circ\text{C}$  com rampa de aquecimento de  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $240^\circ\text{C}$ ).

A porcentagem de cada éster metílico em massa (m/m) obtido a partir da esterificação foi calculada pela área total normalizada de acordo com a Equação 2.1, onde  $A_{gi}$  = área do pico correspondente ao componente  $i$ ,  $\sum A$  = soma da área de todos os picos. Os resultados foram expressos em porcentagem de ácidos graxos dos respectivos ésteres metílicos.

Equação 2. 1

$$\% \text{ Éster metílico} = \frac{A_{gi} \times 100}{\Sigma A}$$

A massa molar média do óleo de soja foi calculada por intermédio da Equação 2.2, onde  $M_{\text{óleo}}$  representa a Massa Molar média do óleo vegetal ( $\text{g mol}^{-1}$ ),  $M_{\text{ácido. graxo}}$  é a Massa Molar do ácido graxo, % molar do ácido graxo é o percentual molar do ácido graxo e 38,04 é a diferença entre a massa molecular da glicerina e as três moléculas de água que substituem a glicerina.

Equação 2. 2

$$M_{\text{óleo}} = \frac{\Sigma (\% \text{ molar do ácido graxo} \times M_{\text{ácido graxo}})}{\Sigma (\% \text{ molar do ácido graxo})} \times 3 + 38,04$$

### 2.2.2 Síntese do Biodiesel

Os testes catalíticos para obtenção do biodiesel foram realizados utilizando-se óleo de soja comercial refinado (Soya), metanol (Synth) e os materiais sintetizados. Foram utilizadas razões molares óleo:álcool de 1:6, 1:9 e 1:12, e 1; 5 e 10% em massa do catalisador em relação à massa de óleo em diferentes tempos de reação (30, 60, 120, 180 e 240 min.).

As reações foram realizadas em banho de areia a 60° e a 100 °C, para isso dois sistemas diferentes foram utilizados: (1) Reações realizadas a 60 °C. Metanol e catalisador foram deixados sob agitação em sistema fechado a temperatura ambiente por 30 min., nesse intervalo de tempo o óleo de soja, no sistema reacional, foi pré-aquecido até 60 °C. Após este período, álcool e catalisador foram adicionados ao meio reacional. O sistema ficou sob agitação constante e refluxo a 60 °C por 3 horas.

Ao final da reação o catalisador foi separado por centrifugação a 3000 rpm durante 10 minutos. As misturas de ésteres metílicos obtidas foram aquecidas a 80 °C por 1 h para eliminação de metanol residual. (2) Reações realizadas a 100 °C. Metanol, o catalisador e o óleo foram misturados em tubos de vidro de 20 mL e em seguida vedados. O sistema ficou sob agitação constante por 3 horas. Ao final da reação o catalisador foi separado por centrifugação a 3000 rpm durante 10 minutos.

As misturas de ésteres metílicos obtidas foram aquecidas a 80 °C por 1 h para eliminação de metanol residual.

### 2.2.3 Reuso do catalisador

O teste de reuso foi realizado nas melhores condições reacionais estabelecidas pelos experimentos com os catalisadores a 60 °C. Após a primeira reação, os produtos formados foram retirados do sistema e os catalisadores foram diretamente reutilizados, ou seja, não passaram por nenhum processo de lavagem ou secagem. Este procedimento foi realizado por 5 ciclos consecutivos.

### 2.2.4 Avaliação da contribuição homogênea do catalisador

No estudo da contribuição homogênea, 5% em massa do catalisador, em relação à massa do óleo, foi primeiramente misturado com metanol, na proporção molar de 1:9 de óleo e metanol, sob agitação magnética durante 30 minutos e em seguida o metanol residual foi coletado e adicionado ao óleo para reação de transesterificação. As reações foram conduzidas a 60 °C por 120 minutos.

### 2.2.5 Quantificação do biodiesel

Os teores de ésteres metílicos quantificados de acordo com a norma EN 14-113. A análise foi realizada em um equipamento GC-FID (Thermo Scientific GC Ultra, equipado com uma coluna capilar HP-5MS da Agilent DB-5 HT 30 m x 0,25 mm, diâmetro interno de 0,10 µm, Hélio com vazão de 1 mL min<sup>-1</sup> como gás de arraste. A temperatura da interface foi de 260 °C; e a do injetor, 240 °C; a temperatura inicial da coluna utilizada foi de 60 °C com rampa de aquecimento de 3 °C min<sup>-1</sup> até 240 °C). utilizando um aparelho Shimadzu QP 2010, equipado com uma coluna capilar Rtx-Wax 30 m x 0,25 mm e diâmetro interno de 0,25 µm.

Cerca de 250 mg de amostra de biodiesel metílico de soja foram pesados em um balão de 10 mL e dissolvidos com 5 mL de uma solução de 10 mg mL<sup>-1</sup> de padrão interno (heptadecanoato de metila 99,9%) em clorofórmio. Posteriormente uma alíquota de 1 µL da amostra foi injetada no cromatógrafo. O teor de éster foi determinado pela integração das áreas de pico na faixa de C8:0 a C18:0 e subtraindo a área de heptadecanoato de metila (C17:0), de acordo com a Equação 2.3:

$$C = \frac{(\Sigma A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Onde,

$\Sigma A$  = área total do pico de ésteres metílicos compreendendo o intervalo de C8:0 a C18:0;

$A_{EI}$  = área de heptadecanoato de metila (C17:0);

$C_{EI}$  = concentração da solução C17:0 (mg mL<sup>-1</sup>);

$V_{EI}$  = volume (mL) da solução C17:0 adicionada na amostra;

$m$  = peso (mg) da amostra.

### 2.3 Parte III - Captura de CO<sub>2</sub> e estudos relacionados

Visando a determinação experimental da faixa de temperatura de reação dos materiais com CO<sub>2</sub> e avaliar a capacidade de captura destes gás, análises termogravimétricas foram realizadas no laboratório de Tecnologias Ambientais do Departamento de Química da UFMG em um equipamento NETZSCH modelo STA 449 F3, acoplado a um espectrômetro de massas NETZSCH Aëolos modelo QMS 403C, constituído por três partes principais, sendo a unidade principal (que contém o forno e a balança térmica), a unidade de controle de fluxo e o sistema de monitoramento da variação da massa e temperatura da amostra. Neste trabalho cada análise pode ser dividida em três etapas principais: (1) purga do sistema, (2) pré-tratamento do sólido e (3) reações de absorção/dessorção.

#### 1 - Purga do sistema

A primeira etapa realizada com a finalidade de eliminar quaisquer gases de dentro da câmara de reação é a purga e consiste na passagem de argônio pelo sistema com um fluxo constante durante 15 minutos.

#### 2 - Pré-tratamento do absorvente

O sólido foi transferido para um porta amostra específico e aquecido em atmosfera de argônio, cujo fluxo foi de 20 mL min<sup>-1</sup>, até atingir a temperatura definida (500, 700 ou 900 °C de acordo com a temperatura em que o material foi preparado) para o pré-tratamento onde permaneceu por 3 horas. Essa etapa foi realizada com a finalidade de eliminar todas as impurezas presentes na amostra obtendo-se assim um

material com a maior quantidade de sítios disponíveis. Em todos os ensaios as massas de amostra usadas foram de 10-15 mg.

### **2.3.1 Reações de absorção/dessorção**

Os ensaios de absorção/dessorção foram realizados de duas formas diferentes: dinâmica e isotérmica. Os experimentos dinâmicos foram conduzidos em atmosfera de dióxido de carbono ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ) com aquecimento em uma razão de aquecimento constante de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ . Nos experimentos isotérmicos, as amostras, pré-tratadas, foram submetidas a fluxos de  $\text{CO}_2$  ( $20 \text{ mL min}^{-1}$ ) a temperaturas de 400, 500, 600 e  $700^\circ\text{C}$ . Para estes ensaios foram usadas uma taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . A faixa de aquecimento iniciou em  $30^\circ\text{C}$  e foi até temperatura desejada (400, 500, 600 e  $700^\circ\text{C}$ ) onde a amostra permaneceu por 2 horas.

### **2.3.2 Avaliação do reuso do material**

Os materiais também foram submetidos a ensaios de reuso. Em cada ciclo o sólido foi pré-tratado em atmosfera de argônio como já descrito acima e logo em seguida submetido a avaliação da capacidade de absorção. Após o primeiro uso o material foi pré-tratado novamente sob atmosfera de argônio e em seguida um novo ciclo de absorção/dessorção de  $\text{CO}_2$  foi realizado. Foram realizados três ciclos consecutivos de absorção/dessorção. Os sólidos obtidos após os ensaios isotérmicos e de reuso foram caracterizados por difração de raios X.

## **CAPÍTULO 3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

---



## **Motivação**

A impregnação com os íons  $\text{Li}^+$  e posterior calcinação é uma rota inédita para modificar estruturalmente o serpentinito. Estudos envolvendo a decomposição térmica do serpentinito, a identificação e caracterização dos produtos resultantes já é conhecido na literatura [6,104–107]. O grupo executor deste projeto, já tem trabalhos publicados com serpentinito [7] e crisotila [15], ambos impregnados com íons potássio,  $\text{K}^+$ , porém para uma melhor compreensão dos resultados obtidos a partir da impregnação do serpentinito com os íons lítio e sódio, é necessário o conhecimento sobre o comportamento térmico do serpentinito na ausência de metais, além dos já presente na própria amostra.

### **3.1 Caracterização do serpentinito não-calcinado e calcinado a diferentes temperaturas**

#### **3.1.1 Composição química e perfil termogravimétrico (TG)**

A rocha serpentinito utilizada nesse trabalho apresentou uma composição química, por análise de FRX (Fluorescência de raios X), de 40% de  $\text{SiO}_2$  e 30% de  $\text{MgO}$ , e óxido de ferro (10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com pequenas concentrações de diversos outros metais entre eles Al, Ca, Ni e Mn [7].

A partir da observação do perfil termogravimétrico do serpentinito não calcinado, Figura 3.1, pode-se observar uma perda de massa de 1% até a temperatura de 120 °C, que está relacionada à perda de água adsorvida na superfície do sólido. Uma segunda perda de massa foi observada na faixa de temperatura entre 500 e 800 °C e pode ser atribuída à desidroxilação dos minerais constituintes dessa rocha, com uma perda de massa de água de 8,5% em decorrência da formação de novas fases de silicatos de magnésio não hidratados, conforme resultados da literatura [6,7,105,107]. Baseado na faixa de temperatura que a rocha serpentinito sofreu desidroxilação, os materiais foram tratados termicamente em atmosfera de ar a 500, 700 e 900 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X e FTIR.

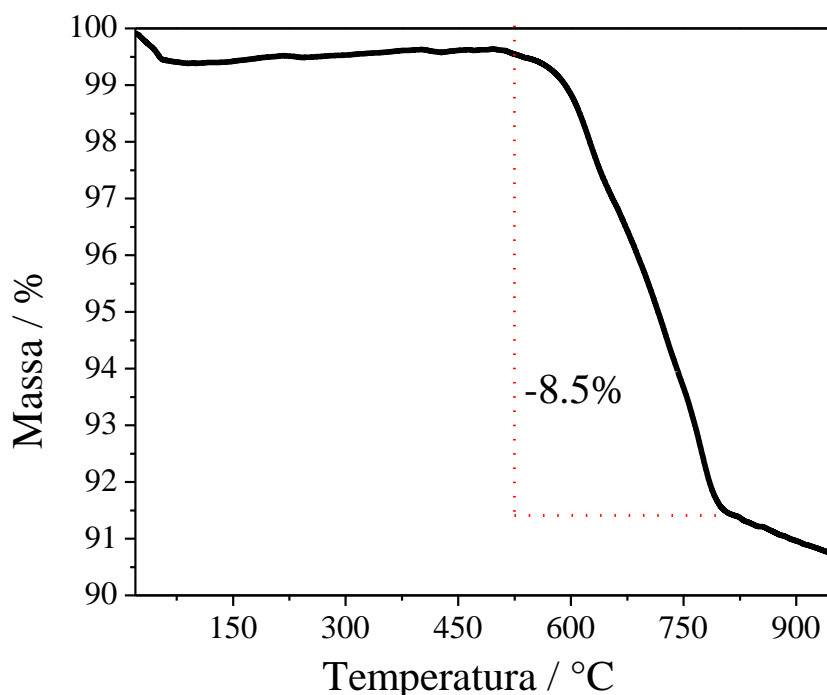


Figura 3.1: Curva termogravimétrica do serpentinito não-calcinado, em ar.

### 3.1.2 Difração de raios X (DRX)

No difratograma de raios X, Figura 3.2, do serpentinito não-calcinado, SERP, foram observados picos característicos das fases antigorita (JCDPS 7-417), lizardita (JCDPS 9-444) e talco (JCDPS 29-1493). Não foi observada a fase crisotila, que geralmente está presente na rocha serpentinito. Ainda nessa figura, o difratograma da amostra calcinada a 500 °C, SERP<sub>500</sub> foi muito similar ao do serpentinito não-calcinado, SERP. No difratograma do serpentinito calcinado a 700 °C, SERP<sub>700</sub>, foi observada a formação das fases de silicato de magnésio não hidratados, forsterita  $Mg_2SiO_4$  (JCDPS 4-768) e olivina  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  (JCDPS 2-1346), contudo, ainda são observados picos das fases de silicato de magnésio hidratado, indicando assim, que essa temperatura não é suficiente para que ocorra a desidroxilação completa do serpentinito. Como esperado, no material calcinado a 900 °C só foram observadas as fases de silicatos de magnésio não hidratados, evidenciando assim a completa desidroxilação do serpentinito conforme a Equação 3.1:

Equação 3. 1

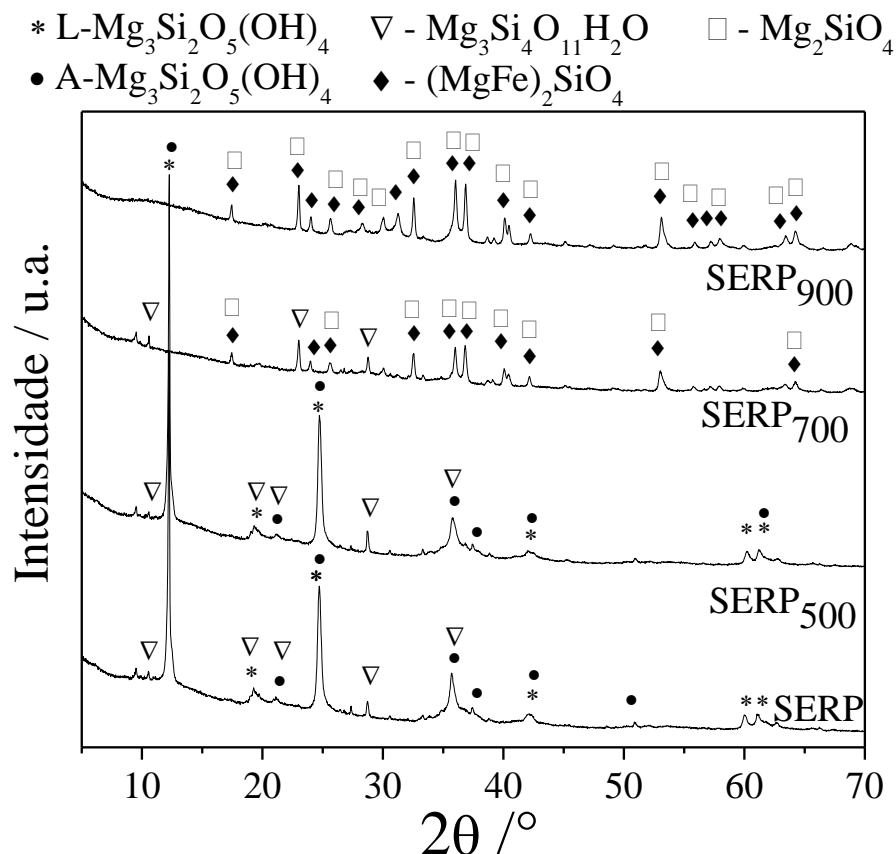


Figura 3.2: Difratoformas de raios X do serpentinito não-calcinado e calcinado a 500, 700 e 900 °C. L = Lizardita e A = Antigorita.

### 3.1.3 Espectroscopia de absorção no infravermelho (IR)

No espectro IR do serpentinito, Figura 3.3, é possível observar bandas características deste material em  $1090\text{ cm}^{-1}$  (estiramento no plano axial) e  $984\text{ cm}^{-1}$  (estiramento no plano basal) da ligação Si-O na lizardita e antigorita, respectivamente [108,109]. Em  $639\text{ cm}^{-1}$  (dobramento interno) e  $454\text{ cm}^{-1}$  (dobramento externo) bandas referentes às hidroxilas na ligação MgO-H e  $556\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico) da ligação Si-O na antigorita [110]. Além disso, ainda é possível observar uma banda em  $3684\text{ cm}^{-1}$ , onde segundo a literatura [111], pode ser atribuída ao estiramento simétrico MgO-H da antigorita.

O espectro de IR do serpentinito tratado a 500 °C, SERP<sub>500</sub>, Figura 3.3, possui bandas nas mesmas regiões que o serpentinito não calcinado e com isso reforça que esta temperatura não é suficiente para a formação de novas fases. Nos espectros de IR dos materiais calcinados a 700 e 900 °C, SERP<sub>700</sub> e SERP<sub>900</sub> foi possível observar bandas relacionadas com os picos característicos da forsterita que aparecem em 1025 e 885  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento  $\text{SiO}_4$ , 630 e 510  $\text{cm}^{-1}$  relativos a flexão  $\text{SiO}_4$  e em 450  $\text{cm}^{-1}$  para os modos vibracionais das camadas  $\text{MgO}_6$  [112],[113]. Vários trabalhos na literatura [6,114–116], mostram a formação da forsterita como principal produto da decomposição térmica do serpentinito.

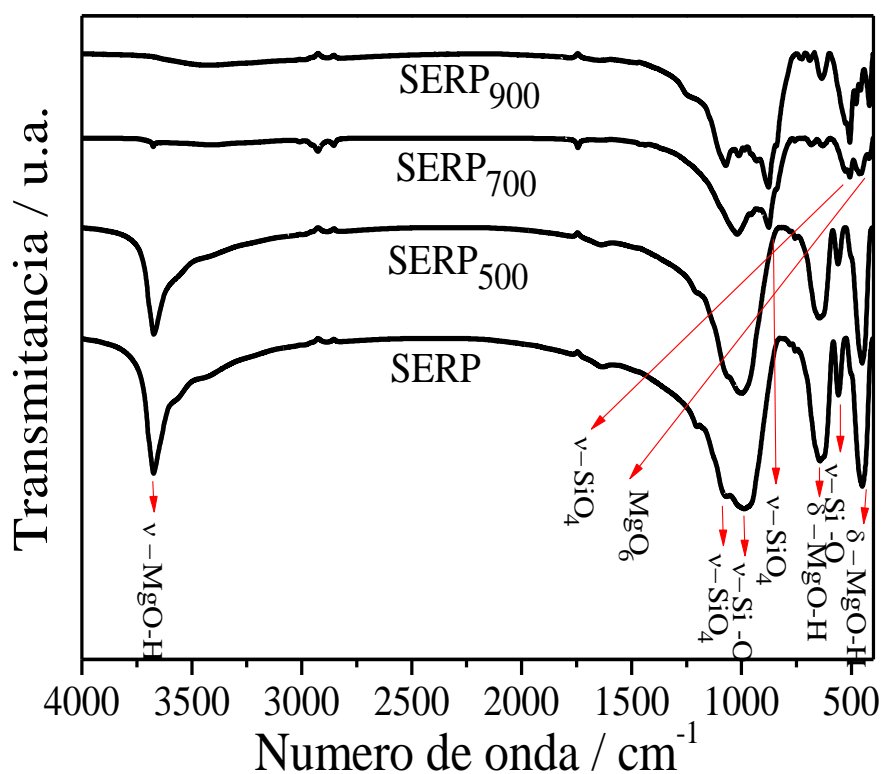


Figura 3.3: Espectros de IR das amostras SERP, SERP<sub>500</sub>, SERP<sub>700</sub> e SERP<sub>900</sub>.

O estudo do efeito da presença de metais alcalinos na decomposição térmica do serpentinito foi realizado pela impregnação de 20% m/m em massa de metal dos compostos LiOH, NaOH e KOH no serpentinito, seguido de tratamento térmico, em ar, a 500, 700 e 900 °C.

## 3.2 Caracterização dos materiais Serpentinó/LiOH

### 3.2.1 Difração de raios X (DRX)

Para os materiais tratados termicamente com íons lítio, pode ser observado, a partir dos resultados obtidos nos difratogramas, Figura 3.4, que a adição de LiOH provoca a desidroxilação das fases constituintes do serpentinó a temperaturas inferiores à da temperatura inicial de desidroxilação na ausência desses íons, pois na amostra 20Li<sub>500</sub> já não são mais observados picos referentes à fases de magnésio hidratadas. Para essa amostra, além das fases de silicato de magnésio e ferro não hidratados forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e olivina (Mg,Fe)SiO<sub>4</sub> é possível observar também a formação das fases Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e MgO. Trabalhos anteriores mostraram que a presença de íons K<sup>+</sup>, também diminui a temperatura de desidroxilação dos minerais presentes na rocha serpentinó [7,117].

De forma semelhante, para as amostras de serpentinó impregnadas com cátions metálicos, nos materiais tratados termicamente a 700 e 900°C na presença de íons lítio, são observadas as fases forsterita (MgSiO<sub>4</sub>) e olivina (Fe, Mg)SiO<sub>4</sub>. Além das fases já citadas, devido à decomposição do serpentinó, observou-se também a presença de picos em valores 2θ que podem ser associados a fase Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (JCDPS 76-1085).

Também foi observado que o MgO está presente em grande quantidade nesses materiais, pois o pico de difração no valor de 2θ igual a 43°, típico dessa fase cristalina é o mais intenso nas diferentes temperaturas. Os sinais referentes às fases olivina e forsterita diminuem, e os picos referentes às novas fases Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e MgO ficam mais evidentes com o aumento da temperatura, sugerindo que o mesmo favorece a formação das fases citadas.

\*  $L\text{-Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   $\nabla$  -  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$   $\square$  -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$   $\circ$  -  $\text{MgO}$   
 •  $A\text{-Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   $\blacklozenge$  -  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$   $\clubsuit$  -  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

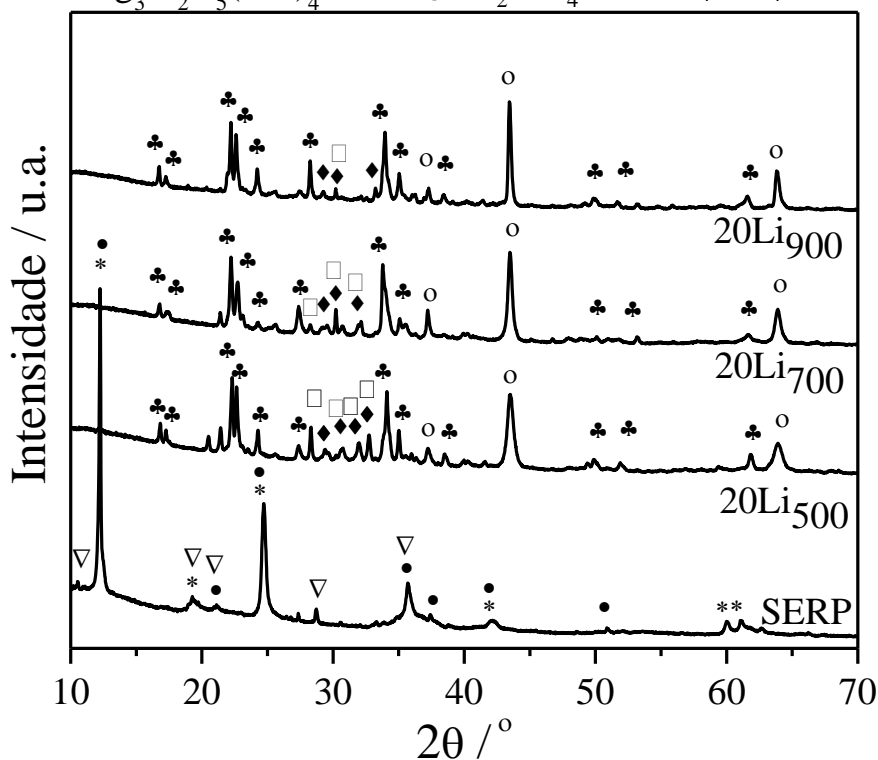


Figura 3.4: Difratoogramas das amostras SERP, 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub>, e 20Li<sub>900</sub>. L = Lizardita e A = Antigorita.

### 3.2.2 Termogravimetria (TG)

O perfil termogravimétrico para as amostras 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>900</sub> pode ser observado na Figura 3.5. Observa-se que os três materiais possuem um perfil semelhante entre si, porém diferente dos apresentados pelo serpentinito puro, SERP [118]. Foi observado ainda uma primeira perda de massa de 7,7% até 120 °C para 20Li<sub>500</sub> que pode ser atribuída a presença de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> fisissorvidos na superfície e ainda a existência de fases hidratadas em baixos teores. Para as amostras 20Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>900</sub> foi observado uma primeira perda de massa de 5,5% e 3,7% respectivamente até 120 °C e estão relacionadas também à presença de H<sub>2</sub>O e principalmente, CO<sub>2</sub> fisissorvido na superfície desses materiais.

A segunda perda de massa para os materiais 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>900</sub> ocorreu na faixa entre 200 e 450°C e foi de 4,3; 5,1; e 2,1% respectivamente. Esses valores podem ser atribuídos a presença de CO<sub>2</sub> na superfície do material ou a decomposição de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e/ou MgCO<sub>3</sub>. Esse resultado corrobora com a possível presença de MgCO<sub>3</sub>,

amorfo, e o aparecimento desse carbonato pode ter ocorrido, provavelmente, durante o processo de resfriamento dos materiais em estudo. Resultados semelhantes foram encontrados por Khan *et al.* [119] ao estudar a decomposição térmica de diferentes fases de carbonato de magnésio hidratado.

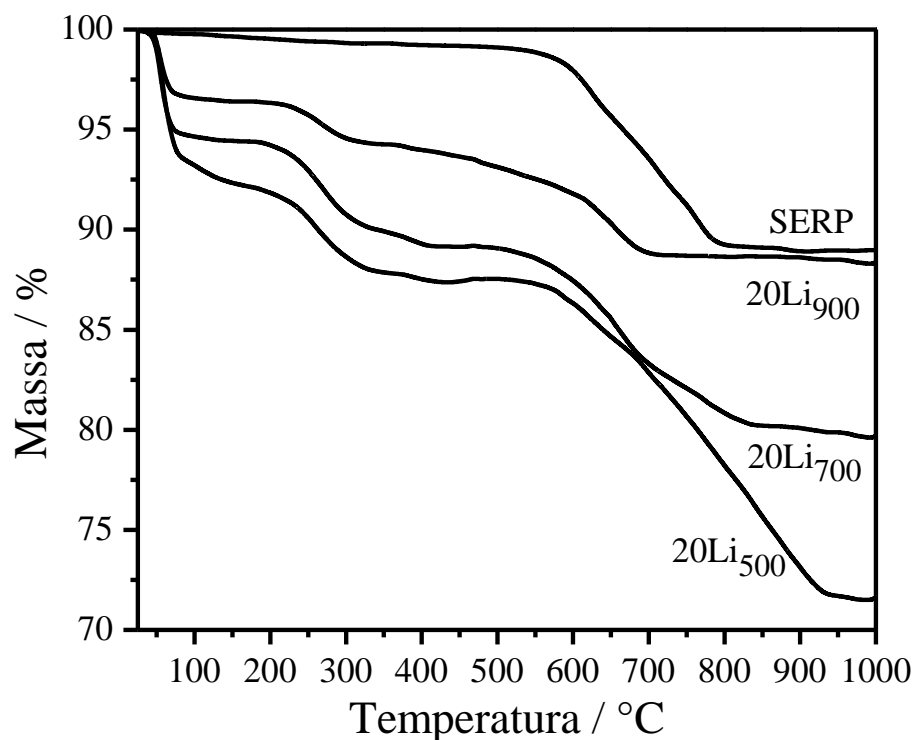


Figura 3.5: Curvas termogravimétricas das amostras 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>900</sub>, em ar.

A terceira perda de massa para os materiais 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>900</sub> ocorreu acima de 650°C e foi de 15,8; 8,9 e 5,5% respectivamente. Essas perdas podem ser atribuídas à possível desidroxilação de serpentinito residual e à decomposição do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Equação 3.2), que, assim como o MgCO<sub>3</sub>, pode ter se originado durante o processo de resfriamento dos materiais em estudo, em razão da alta capacidade absorviva de CO<sub>2</sub> pela fase Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, conforme já relatado na literatura [81,83,84].

Equação 3.2



### 3.2.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

A Figura 3.6 contém os espectros de IR do serpentinito impregnado com lítio e tratado termicamente a diferentes temperaturas. As bandas características da fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  podem ser observadas em  $1223\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $876\text{ cm}^{-1}$  e  $743\text{ cm}^{-1}$  e aparecem devido ao estiramento da ligação Si-O da sílica tetraédrica,  $\text{SiO}_4$ , enquanto que a banda em  $530\text{ cm}^{-1}$  (flexão) refere-se a ligação Si-O( $\text{Li}^{1+}$ ) e em  $424\text{ cm}^{-1}$  (flexão) da ligação Li-O [120].

As bandas presentes nas regiões entre  $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  e  $738\text{ cm}^{-1}$  do espectro de IR para as amostras, podem ser atribuídas a presença do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [121]. Porém, além do carbonato de lítio é possível inferir a presença de  $\text{MgCO}_3$ , já que este possui frequência de estiramento nessa região citada e, provavelmente, se originou da presença de MgO presente na superfície do material conforme observado nos difratogramas de raios X [122,123]. A presença de ambas as fases também pode ser inferida pelas análises de TG. As bandas de absorção presentes em  $3684\text{ cm}^{-1}$  e  $3080\text{ cm}^{-1}$ , são referentes aos estiramentos -OH, e que estão relacionadas a hidratação destes materiais.

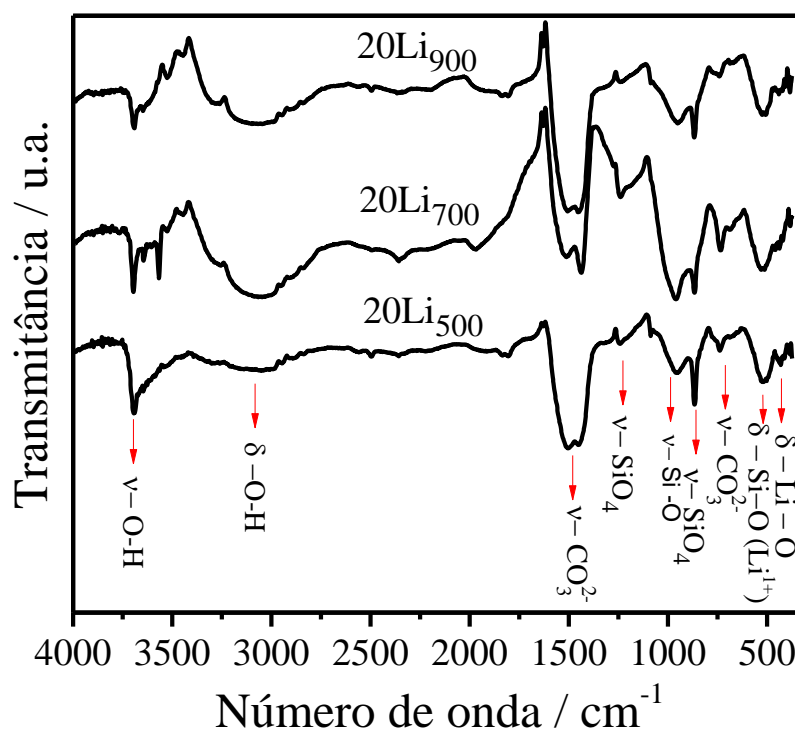


Figura 3.6: Espectros de IR das amostras 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>900</sub>.



### 3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de serpentinito impregnadas com íons lítio e tratadas termicamente foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas imagens, Figura 3.7, observa-se o efeito da temperatura na superfície dos materiais. Os materiais tratados a 500, 700 e 900°C, mostraram a formação de superfícies irregulares e com rugosidades. As imagens das amostras tratadas com  $\text{Li}^+$  e calcinadas a 900°C também mostraram a presença de partículas aglomeradas. Essas partículas podem estar associadas ao processo de sinterização dos materiais.

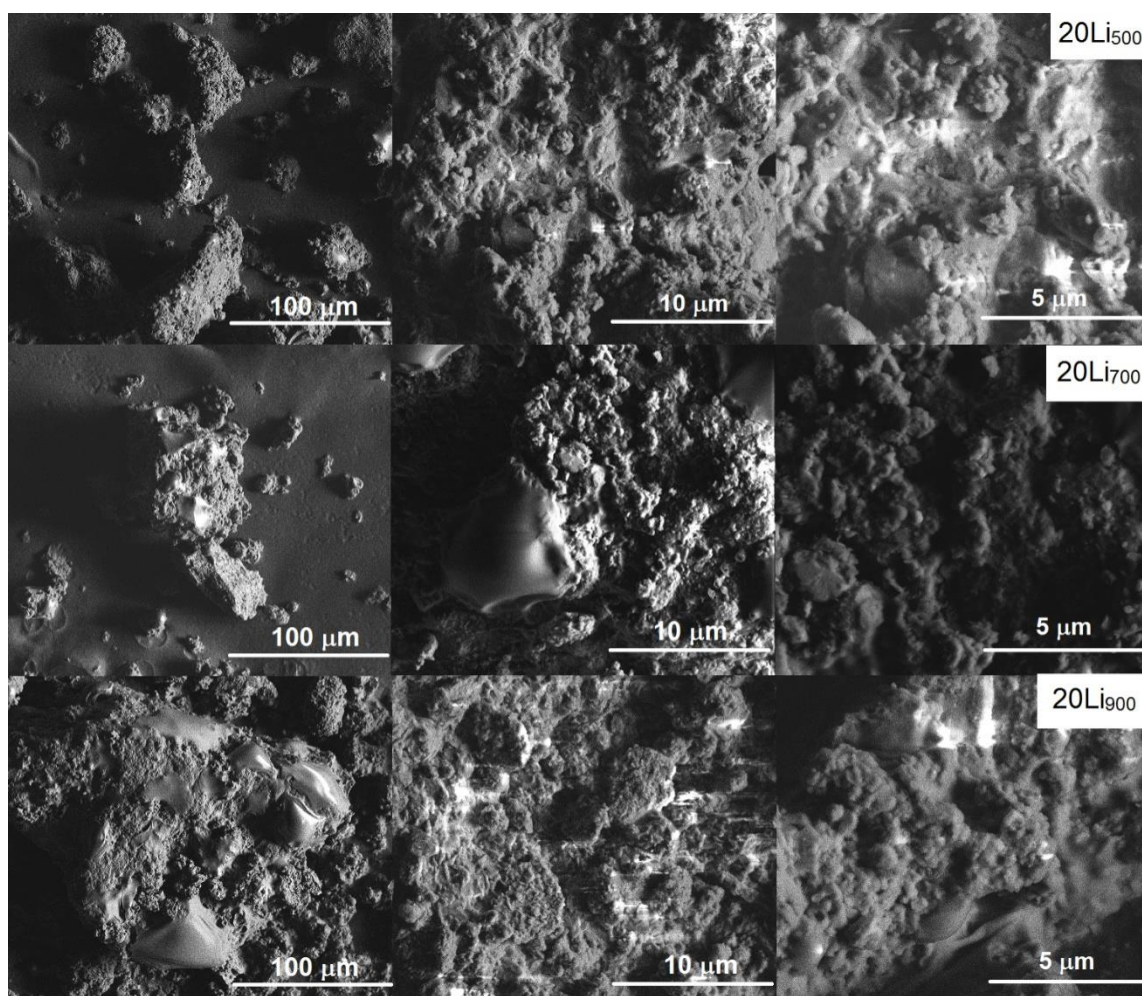


Figura 3.7: Imagens de MEV das amostras 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>900</sub>.

### 3.2.5 Análise de área de superfície pelo método BET

Os valores de área de superfície para as amostras contendo os íons lítio 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>900</sub> foram de 2; 2 e 7 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente, e são semelhantes a área do serpentinito puro que é de 12 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Ao estudar a decomposição térmica do

serpentinó em diferentes temperaturas, Ballotín *et al.*[7], observaram resultados semelhantes quando o serpentinó foi calcinado na presença de KOH em diferentes temperaturas.

### 3.3. Caracterização dos materiais Serpentinó/NaOH

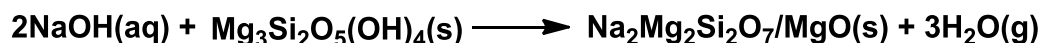
#### 3.3.1 Difração de raios X

Os materiais tratados termicamente com íons sódio, Na<sup>+</sup>, assim como o ocorrido anteriormente para os íons lítio, Li<sup>+</sup>, apresentaram a desidroxilação das fases constituintes do serpentinó a temperaturas menores, como pode ser observado nos difratogramas de raios X dessas amostras, Figura 3.8. A 500°C na amostra 20Na<sub>500</sub> é observada, além das fases de silicato de magnésio e ferro não hidratados forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) e olivina (Mg,Fe)SiO<sub>4</sub>, a formação da nova fase Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(JCDPS 53-0626). Dessa forma assim como observado para os íons K<sup>+</sup> e Li<sup>+</sup>, os íons Na<sup>+</sup> também aceleram a transformação das fases nesses minerais [7,117].

De forma semelhante ao que foi observado para as amostras tratadas termicamente com os íons lítio, também foi observado que o MgO está presente nas amostras tratadas termicamente com íons sódio, em razão da presença do pico de difração no valor de 2θ igual a 43° típico dessa fase cristalina. O aumento da temperatura provoca a diminuição relativa dos sinais referentes às fases olivina e forsterita, e os picos referentes as novas fases, Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>e MgO ficam mais evidentes.

É interessante observar que a fase Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> possui uma razão atômica Na:Mg:Si de 1:1:1, enquanto que a amostra 20Na<sub>700</sub> possui uma leve diferença na razão Na:Mg:Si (1:1,2:0,8). O excesso de Mg é segregado como MgO, Equação 3.3, como indicado pelo padrão de DRX da amostra 20Na<sub>700</sub>.

Equação 3.2



- \*  $\text{L-Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   $\nabla$  -  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$   $\square$  -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$   $\circ$  -  $\text{MgO}$   
 •  $\text{A-Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   $\blacklozenge$  -  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$   $\clubsuit$  -  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

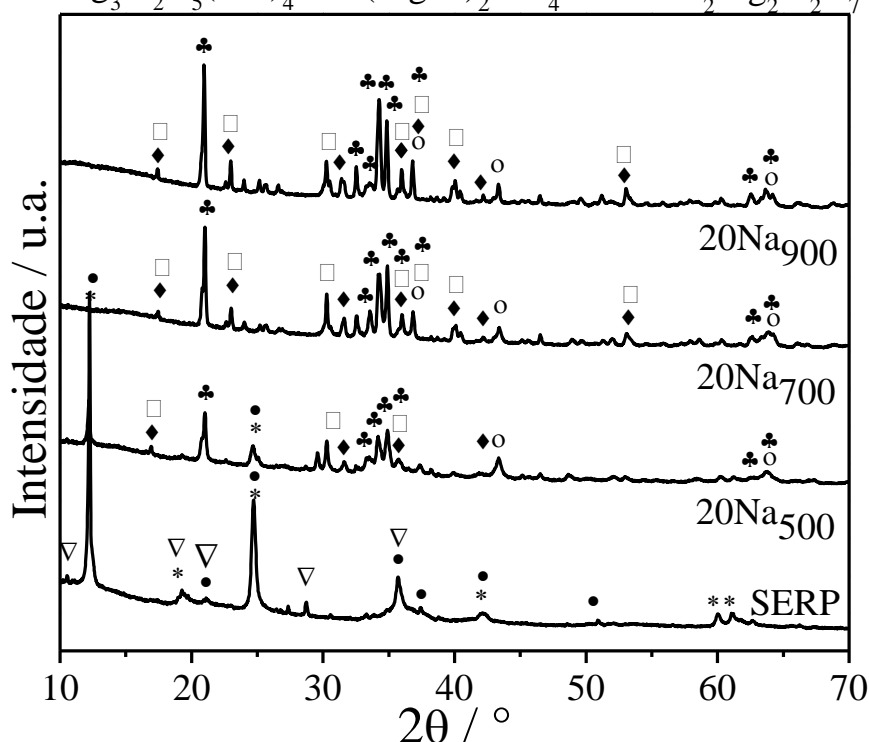


Figura 3.8: Difratogramas de raios X das amostras SERP, 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub>. A = Antigorita e L = Lizardita.

### 3.3.2 Termogravimetria (TG)

A Figura 3.9 mostra o perfil termogravimétrico para as amostras 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub> em atmosfera de ar sintético. Observou-se que os três materiais, da mesma forma que os materiais tratados com íons lítio, possuem um perfil semelhante entre si, porém diferente do apresentado pelo serpentinito puro, SERP. Foi observado uma primeira perda de massa de 7,8% até 440 °C, para o material 20Na<sub>500</sub> que pode ser atribuída a presença de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> fisissorvido na superfície e ainda a possível existência de fases hidratadas. Para as amostras 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub> foi observada uma primeira perda de massa de 9,5% e 6,4% até 470 °C e estão relacionadas também à presença de H<sub>2</sub>O e principalmente CO<sub>2</sub> fisissorvido na superfície desses materiais.

A segunda perda de massa para os materiais 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub> ocorreu acima de 450 °C e foi de 6,6%, 2,3% e 3,1% respectivamente. Esses valores

podem ser atribuídos a presença de água de hidratação interna em consequência da possível presença de  $\text{MgCO}_3$ . Resultados semelhantes foram obtidos para os materiais tratado com íons lítio e também relatados por Khan *et al.* [119] ao estudar a decomposição térmica de diferentes fases de carbonato de magnésio hidratado.

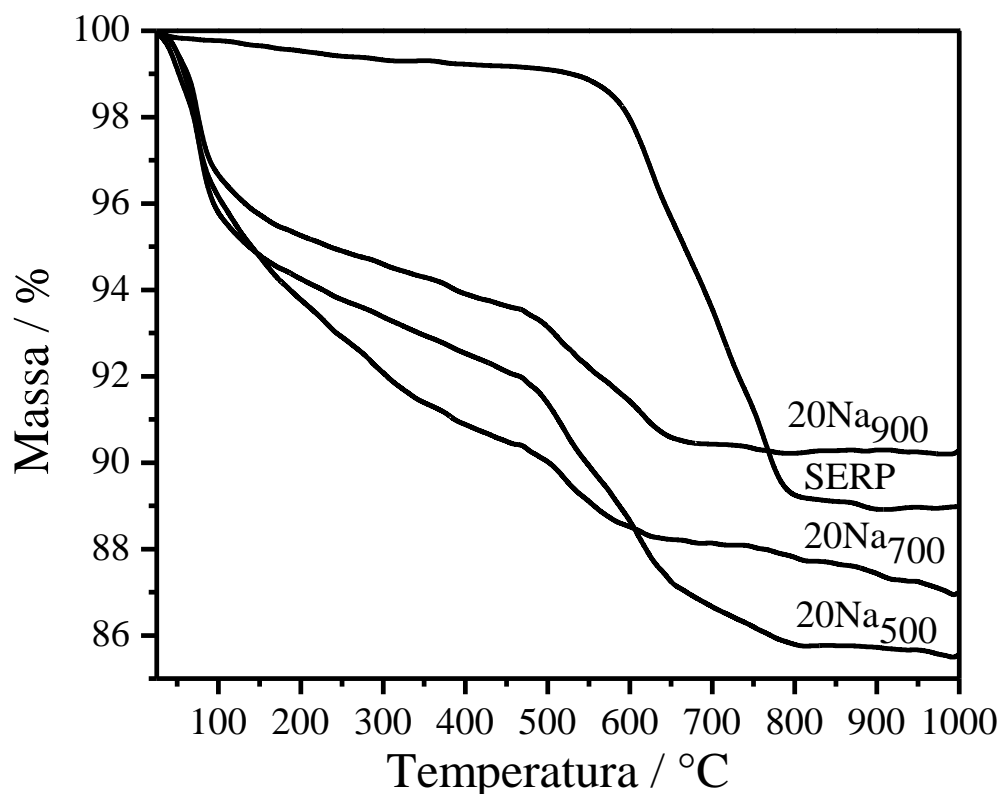


Figura 3.9: Curvas termogravimétricas das amostras 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub>, em ar.

### 3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

Os espectros de IR para os materiais 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub> são mostrados na Figura 3.10. Para o material 20Na<sub>500</sub> é possível observar uma banda em  $3680\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico MgO-H da antigorita, o que sugere a presença dessa fase e que essa temperatura não foi suficiente para a desidroxilação total do serpentinito [111]. As bandas presentes em  $1060$  e  $980\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos estiramentos simétricos Si-O-Si e Si-O da sílica tetraédrica,  $\text{SiO}_4$  [120]. Já as bandas presentes em  $540$  e  $445\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas às flexões das ligações Si-O( $\text{Na}^{1+}$ ) e O-Si-O [124].

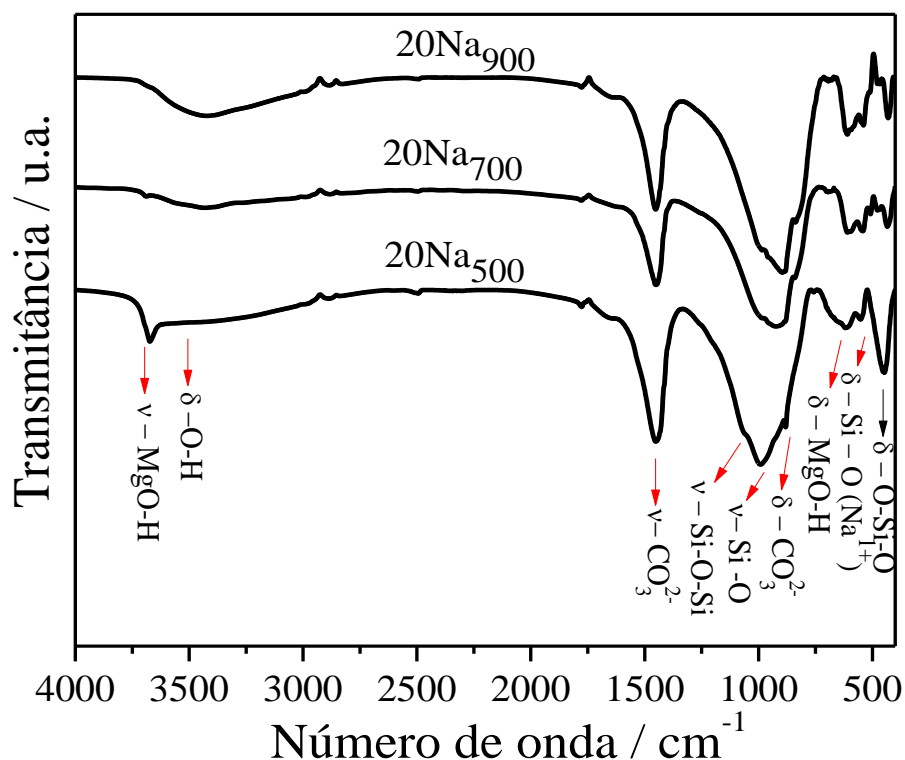


Figura 3.10: Espectros de IR das amostras 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub>.

Assim como observado para os materiais impregnados com lítio, onde foi observada a possível formação do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , as bandas presentes nas regiões 1450 e 800  $\text{cm}^{-1}$  para os materiais 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub> sugerem a presença do  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [125]. O mesmo pode ter se originado durante o processo de resfriamento do material [121]. Além do carbonato de sódio, é possível inferir a presença de  $\text{MgCO}_3$ , pois o mesmo possui frequências de estiramento na mesma região citada e pode se originado em razão da presença de  $\text{MgO}$  presente na superfície do material conforme observado nos resultados de DRX [122,123].

Para os materiais 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub> a banda de absorção presente em 3470  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao estiramento -OH, sugerindo a hidratação destes materiais. Essa observação leva a compreensão do desvio observado para os valores da primeira perda de massa para os materiais 20Na<sub>500</sub> e 20Na<sub>700</sub> que foram de 7,8 e 9,5% respectivamente.

### 3.3.4 Análise de área de superfície pelo método BET

As análises de área pelo método BET, das amostras contendo os íons sódio 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub> foram de 8,3; 4,9 e 4,5m<sup>2</sup>/g, respectivamente, assim como observado para os materiais impregnados com íons lítio, são semelhantes ao serpentinito puro que é de 12 m<sup>2</sup>/g [118]. Ao estudar a decomposição térmica do serpentinito em diferentes temperaturas, Ballotin *et al.* [7], observaram resultados semelhantes quando o serpentinito foi calcinado na presença de KOH em diferentes temperaturas.

### 3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de serpentinito impregnadas com íons sódio e tratadas termicamente foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Nas imagens, Figura 3.11, observa-se o efeito da temperatura na superfície dos materiais. Os materiais tratados a 500, 700 e 900 °C, mostraram a formação de superfícies irregulares e com rugosidades. As imagens das amostras tratadas com Na<sup>+</sup> e calcinadas a 700 °C sugerem processos de sinterização sofrido pelos materiais obtidos a partir da impregnação do serpentinito com NaOH.

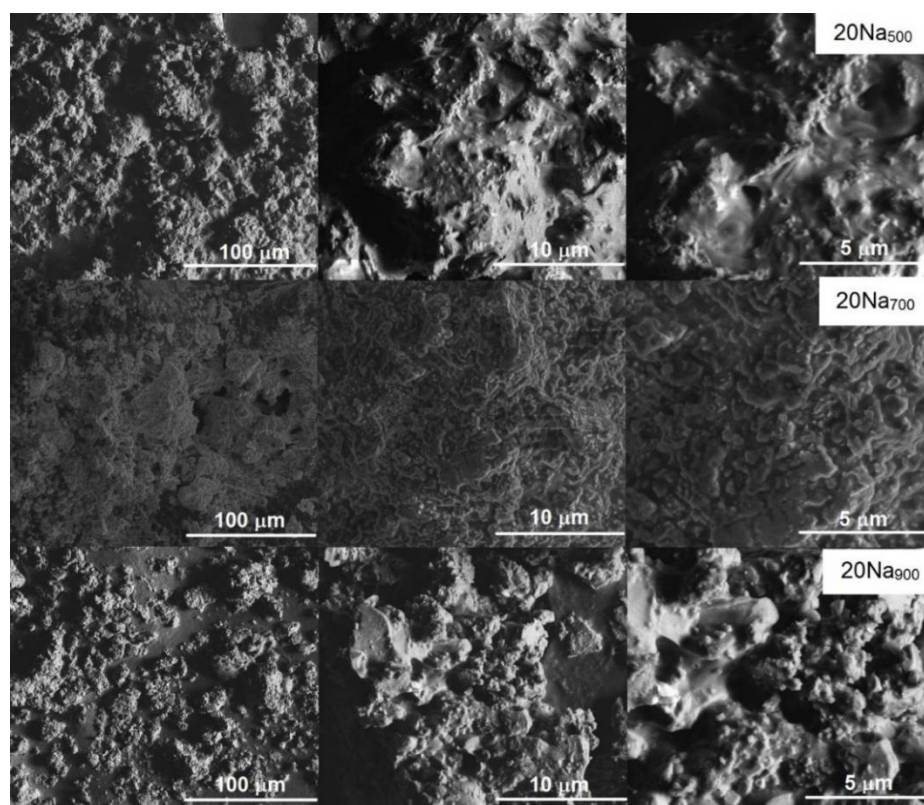


Figura 3.11: Imagens de MEV das amostras 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub>.

### 3.4 Caracterização dos materiais Serpentinó/KOH

#### 3.4.1 Difração de raios X(DRX)

O estudo da impregnação do serpentinó com KOH seguido de calcinação a diferentes temperaturas foi realizado por Ballotin *et al.* [7,118] e visou a obtenção de um novo catalisador heterogêneo para, entre outras aplicações, a síntese de biodiesel. Dessa forma, seguindo o procedimento descrito no trabalho citado, materiais semelhantes foram obtidos e caracterizados por DRX visando a confirmação das fases e a utilização desses materiais como catalisadores para posteriores comparações e/ou aplicações.

A Figura 3.12 ilustra os dados de DRX dos materiais impregnados com potássio e tratados termicamente a diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C). Assim como nas amostras de serpentinó puro tratadas termicamente, nos materiais tratados termicamente a 500 °C, 20K<sub>500</sub>, são observadas as fases forsterita (MgSiO<sub>4</sub>) e olivina (Fe, Mg)SiO<sub>4</sub>. Além das fases já citadas, devido à decomposição do serpentinó, observou-se também a presença de picos em valores de  $2\theta = 20^\circ; 32^\circ, 56^\circ; 47^\circ$  e  $58^\circ$  que podem estar associados a uma nova fase K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> (JCDPS 39-1426). As fases observadas, são as mesmas obtidas no trabalho realizado por Ballotin *et al.* [7,118].

De modo geral os resultados obtidos mostram que a presença de hidróxidos de metais alcalinos (LiOH, NaOH e KOH) durante a decomposição térmica do serpentinito, afeta fortemente os produtos formados. Na presença de íons  $\text{Li}^+$  os produtos detectados foram  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e  $\text{MgO}$ . Na presença de íons  $\text{Na}^+$  os produtos formados foram  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{MgO}$ . Enquanto que os íons  $\text{K}^+$  levaram à formação de  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_4$  e  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_4$ . Um resumo das diferentes fases formadas para cada material é apresentado na Tabela 3.1.

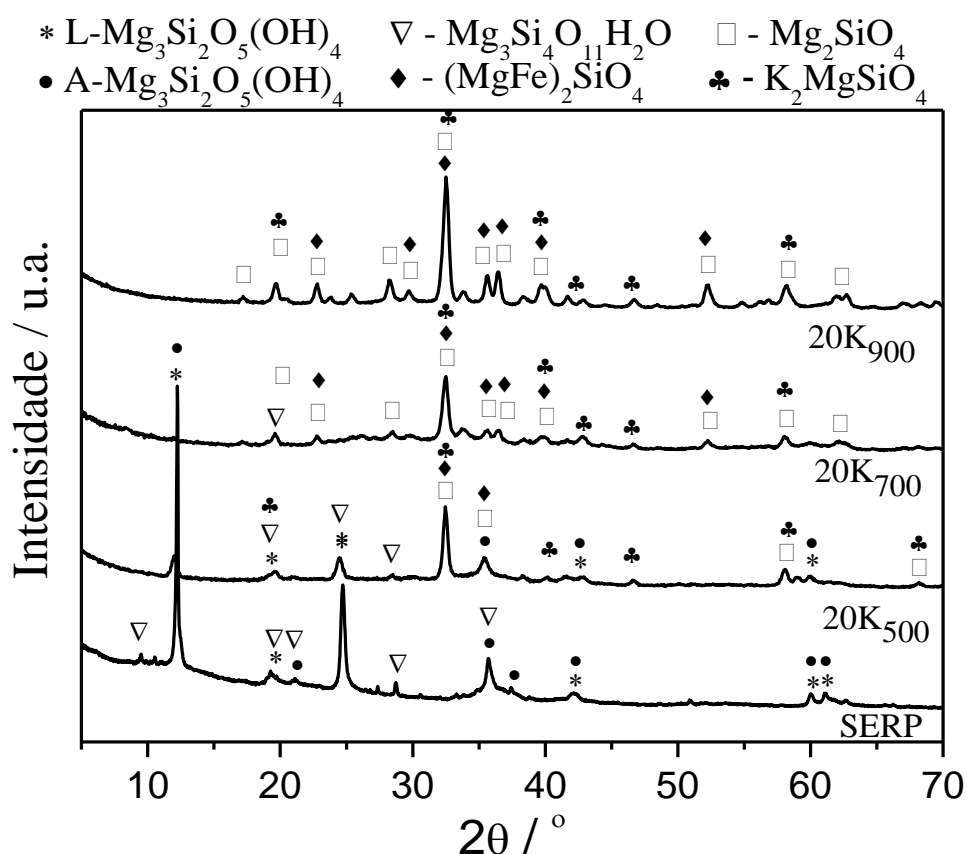


Figura 3.12: Difratogramas de raios X das amostras SERP, 20K<sub>500</sub>, 20K<sub>700</sub>, e 20K<sub>900</sub>. A = lizardita e A = antigorita.



Tabela 3.1: Principais fases formadas após a calcinação do serpentinito não impregnado e impregnado com os íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ .

Material	SERP <sub>500,700,900</sub>	20Li <sub>500,700,900</sub>	20Na <sub>500,700,900</sub>	20K <sub>500,700,900</sub> [7]
Fases formadas	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Fe,Mg)SiO <sub>4</sub>	Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> MgO Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Fe,Mg)SiO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> MgO Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Fe,Mg)SiO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> MgSiO <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (Fe,Mg)SiO <sub>4</sub>

### 3.5 Comparação entre as diferentes fases formadas

O serpentinito tem se mostrado um material versátil para diferentes aplicações [20–22]. Essa rocha cristaliza-se como um sistema triclinico, com o grupo espacial P1 baseado em camadas (100) de tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  e camadas de octaedros  $[\text{MgO}_6]$  conectada por dois tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  para formar  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , Figura 3.13. A alta basicidade superficial, a baixa temperatura de desidroxilação/decomposição, cerca de 680 °C e os espaçamentos de cerca de 0,72 nm entre suas camadas, permitem que o serpentinito possa ser utilizado na forma mineral ou a partir de modificações provocadas por calcinação para obtenção da forsterita, como produto principal, e/ou impregnação com diferentes moléculas ou íons para a obtenção de novas fases [3], Figura 3.14 e Figura 3.15. O trabalho realizado por Ballotin *et al.* mostrou que a impregnação do serpentinito com KOH seguido de tratamento térmico por diferentes temperaturas leva a formação da fase  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$ .

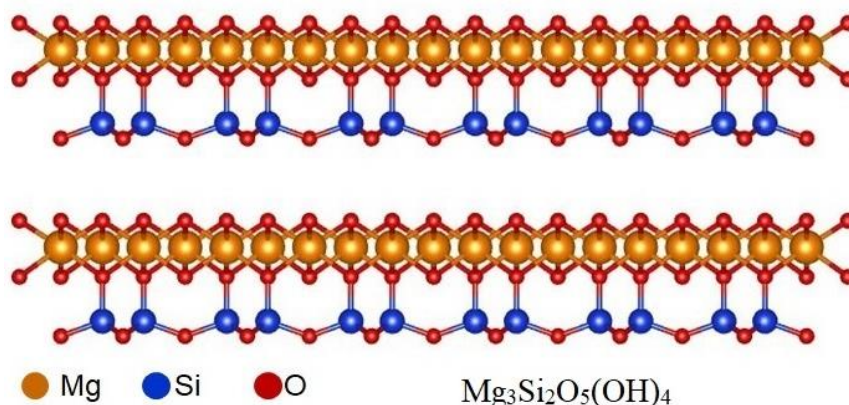


Figura 3.13: Representação da estrutura tridimensional dos átomos na estrutura do serpentinito (lizardita).

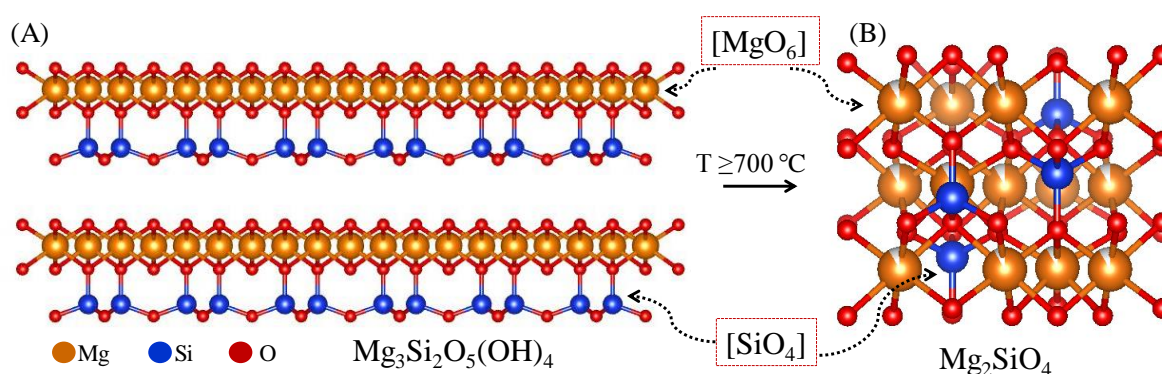


Figura 3.14: Formação da forsterita por calcinação do serpentinito (lizardita) a temperaturas superiores a 540 °C.

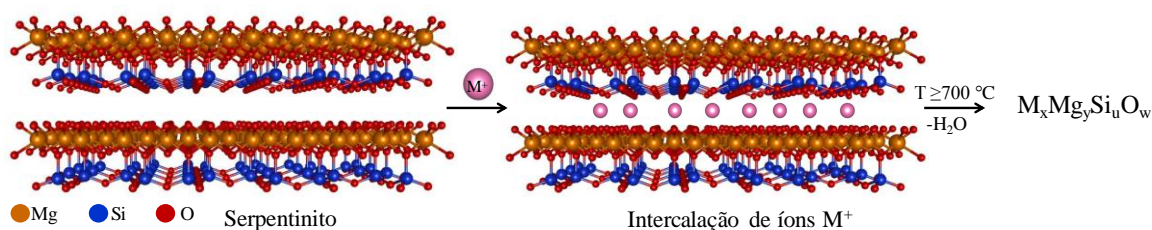


Figura 3. 15: Intercalação do serpentinito (lizardita) por difusão de íons metálicos ( $M^+$ ) seguido de desidratação para formar óxidos de fórmula  $M_xM_ySi_uO_w$ .

O  $Li_4SiO_4$  possui estrutura monoclinica, grupo espacial  $Pm21/m$  e sua estrutura corresponde a de um ânion tetraédrico  $[(SiO_4)^{4-}]$ , Figura 3.16, os poliedros, lítio-oxigênio que representam os sítios de lítio, estão conectados entre si por múltiplos compartimentos de faces triangulares para formar um arranjo tridimensional tipo

“gaiolas” [126,127]. Embora, este mecanismo de reação de estado sólido não seja claro, provavelmente envolve a difusão e intercalação de íons  $\text{Li}^+$  no espaço entre as camadas do serpentinito. Após o tratamento térmico, os íons  $\text{Li}^+$  pequenos (0,60 Å [99]) podem difundir-se pelo sólido para combinar com a ligação Si-O e expulsar o Mg da estrutura cristalina. Uma representação simplificada deste processo é mostrada na Figura 3.16.

De forma usual o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  pode ser obtido a partir de uma reação no estado sólido que consiste de uma mistura mecânica entre sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) e carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) seguido de posterior calcinação a altas temperaturas, normalmente acima de 900 °C [83,128,129]. Mas diante de tamanha relevância que este material possui, em razão das variadas aplicações de interesse tecnológico e ambiental que a ele podem ser atribuídas, e visando melhorar suas propriedades, diferentes rotas tem sido empregadas para sua síntese, entre elas destacam-se: co-precipitação [130], sol-gel [131], microondas [91], ultrassom [132] e hidrotermal [133].

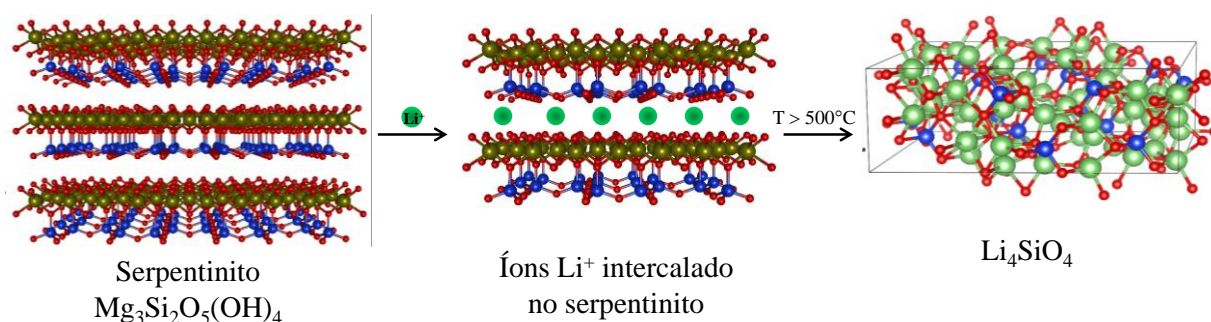


Figura 3.16: Representação da reação do serpentinito (lizardita) reagindo com os íons  $\text{Li}^+$  para produzir o  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

A fase  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  cristaliza em um sistema monoclinico com o grupo espacial Pc formada por folhas compostas de tetraedros de  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{MgO}_4]$  conectados. Estas folhas são unidas por ligações Si-O-Si formadas por unidades  $\text{Si}_2\text{O}_7$ , Figura 3.17. As espécies de  $\text{Na}^+$  estão localizadas nos espaços interlamelares, como se vê na Figura 3.17. Considerando a semelhança entre a estrutura da camada, a distribuição de Mg e Si no serpentinito e a estrutura do  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , pode-se sugerir que a via de reação provavelmente envolve a difusão/intercalação de  $\text{Na}^+$  no espaço interlamelar do serpentinito, seguido por uma decomposição térmica para produzir a fase  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Afim de se confirmar a via reacional proposta, uma sequência de reação

diferente foi proposta, sendo: (1) primeiro o tratamento do serpentinito a 700 °C; (2) impregnação do produto com NaOH e (3) tratamento térmico novamente a 700 °C e após estas etapas, não foi observada formação da fase  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Gasparik e Litivin [134] relataram a síntese desta fase utilizando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , MgO e  $\text{SiO}_2$  (amorfa) em atmosfera de argônio a temperatura de 1000°C.

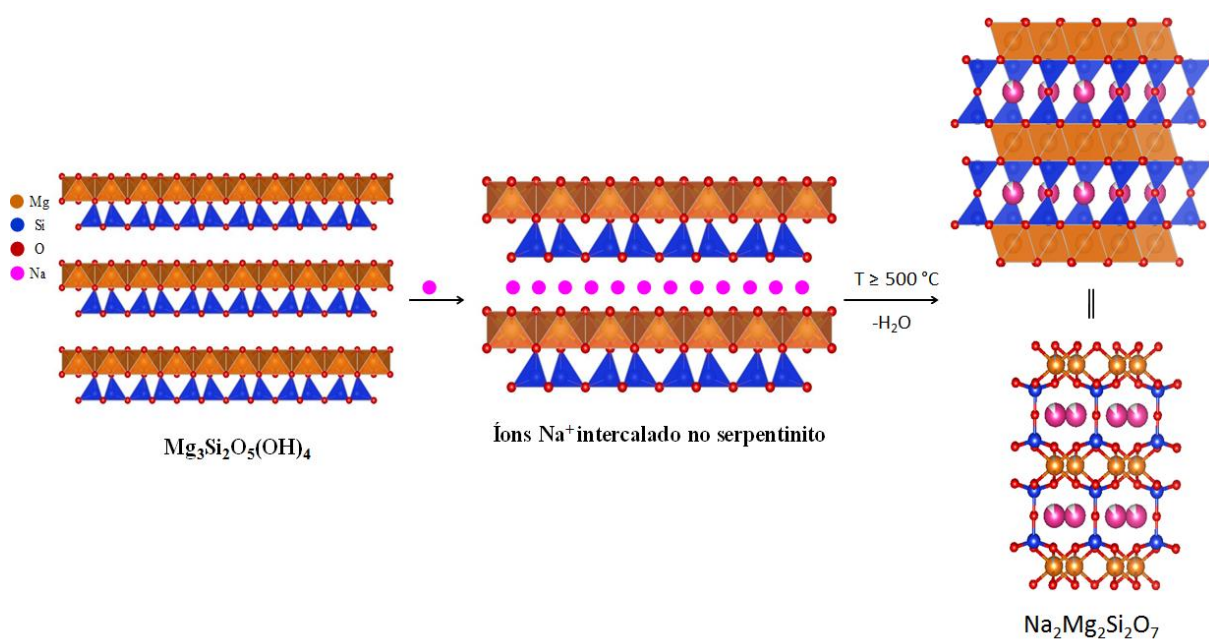


Figura 3.17: Representação da reação do serpentinito (lizardita) reagindo com os íons  $\text{Na}^+$  para produzir o  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

As diferentes fases formadas a partir da impregnação do serpentinito com íons de metais alcalinos, abre a possibilidade para a obtenção de materiais inéditos ou não, com possíveis aplicações de interesse tecnológico e/ou ambiental. Com isso agrega valor a este mineral, alçando-o da condição de resíduo para coproduto da mineração.

## **CAPÍTULO 4: APLICAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS PARA A SÍNTESE DE BIODIESEL**

---

### **Motivação**

A crescente preocupação com a limitada disponibilidade de combustíveis fósseis, tem despertado há décadas o desenvolvimento de combustíveis oriundos de fontes renováveis [135]. A obtenção de biodiesel é considerada uma potencial alternativa para esta finalidade [54].

Tradicionalmente, a reação para a síntese desse biocombustível envolve o uso de óleos vegetais ou gorduras de origem animal de baixa acidez, com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador podendo esse ser ácido ou básico [136].

A utilização de materiais básicos sólidos como catalisadores heterogêneos tem sido reportada para uma ampla gama de reações orgânicas [137], dentre elas pode-se destacar a reação de transesterificação, visando a obtenção de biodiesel. A utilização dos diferentes materiais obtidos a partir da impregnação do serpentinito com os íons  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e posterior tratamento térmico, como catalisadores na síntese de biodiesel, bem como a otimização dos parâmetros reacionais é descrito nesse capítulo.

#### **4.1 Determinação da composição química do óleo**

O cromatograma obtido para os ésteres metílicos a partir da esterificação do óleo de soja está representado na Figura 4.1. Foi observada a presença de 05 (cinco) picos, sendo possível a identificação dos mesmos pelo tempo de retenção. A Tabela 4.1 contém o percentual dos ésteres metílicos identificados no óleo de soja expressos em função dos seus respectivos ácidos graxos e calculados através da Equação 2.1. Os valores obtidos situam-se dentro de uma faixa encontrada na literatura [138]. A partir destes dados foi possível determinar, pela Equação 2.2, a massa molar média do óleo de soja,  $874,1 \text{ g mol}^{-1}$ , e assim estabelecer a massa de álcool a ser empregada na reação de síntese do biodiesel.

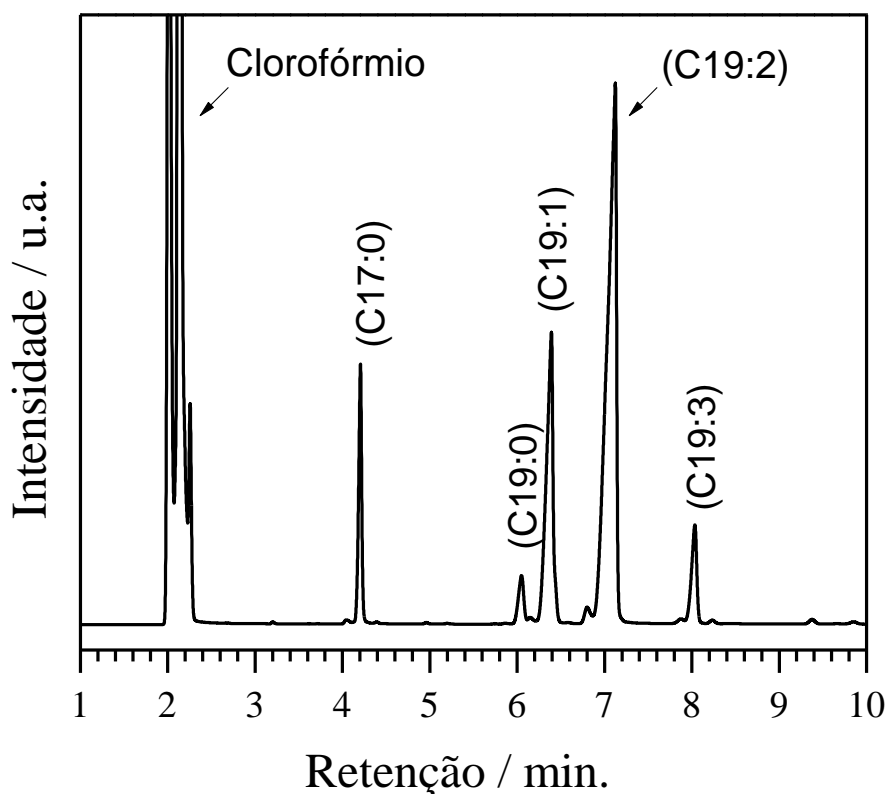


Figura 4.1: Cromatograma obtido por GC/FID para os ésteres metílicos do óleo de soja utilizado neste trabalho.

Tabela 4. 1: Principais constituintes identificados no óleo de soja

Ácido Graxo	Concentração(%)	Literatura [138]
Ácido palmítico (C16:0)	9,60	7,0–14,0
Ácido esteárico (C18:0)	2,72	1,4–5,5
Ácido oléico (C18:1)	23,08	19,0–30,0
Ácido Linoléico (C18:2)	58,60	44,0–62,0
Ácido Linolênico (C18:3)	6,0	2-10,5

#### 4.2 Avaliação dos catalisadores obtidos na síntese de biodiesel

A síntese de biodiesel foi realizada utilizando os materiais 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub>, 20Li<sub>900</sub>, 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub> como catalisadores. Os materiais 20K<sub>500</sub>, 20K<sub>700</sub> e 20K<sub>900</sub> também foram utilizados para comparação com os demais catalisadores. As condições de síntese empregadas foram: 5 % de catalisador, 1:9 razão molar

óleo/álcool, temperatura de 60 °C por 3 horas. Essas condições reacionais foram escolhidas por ser as que apresentaram os melhores resultados relatados por Ballotin *et al.* [7].

O percentual de conversão em teor de éster usando os catalisadores citados é apresentado na Figura 4.2. Pode ser observado a influência da temperatura de síntese dos materiais na conversão em ésteres metílicos. Para os materiais impregnados com os íons lítio, houve um aumento da conversão com o aumento da temperatura de calcinação, podendo ser atribuída a presença de um maior teor e/ou ativação dos sítios básicos da fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Os materiais 20Na<sub>500</sub> e 20Na<sub>700</sub> possuem atividades semelhantes, porém houve um decréscimo para o material 20Na<sub>900</sub>, isso pode ser atribuída a uma possível sinterização do material. Os materiais contendo íons  $\text{K}^+$  possuem as melhores atividades como catalisadores para a síntese de biodiesel, percentuais de conversão com perfis semelhantes haviam sido descritos por Ballotin *et al.* [7], e segundo esse trabalho, a diminuição observada nas atividades catalítica em função da temperatura ocorre por conta da formação de silicato de magnésio (forsterita e ensatita) em altas temperaturas.

Como pode ser observado nos difratogramas de raios X de cada material, Figuras 3.4, 3.8 e 3.12, que fases diferentes devido a impregnação do serpentinito com diferentes íons ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ) e do processo de calcinação a diferentes temperaturas. Os resultados catalíticos obtidos, mostraram que, provavelmente, estas diferentes fases estão influenciando o percentual de teor de éster do biodiesel obtido. Um aumento nas conversões nos materiais obtidos a 500 e 700 °C foi observada. Isso pode estar ocorrendo em função do aumento da temperatura favorecer a formação das fases ativas. A 900 °C porém, os materiais 20Na<sub>900</sub> e 20K<sub>900</sub>, possuem conversões semelhantes e o 20Li<sub>900</sub> é o mais ativo, podendo tal resultado ser atribuído a uma maior ativação da fase contendo os íons lítio.



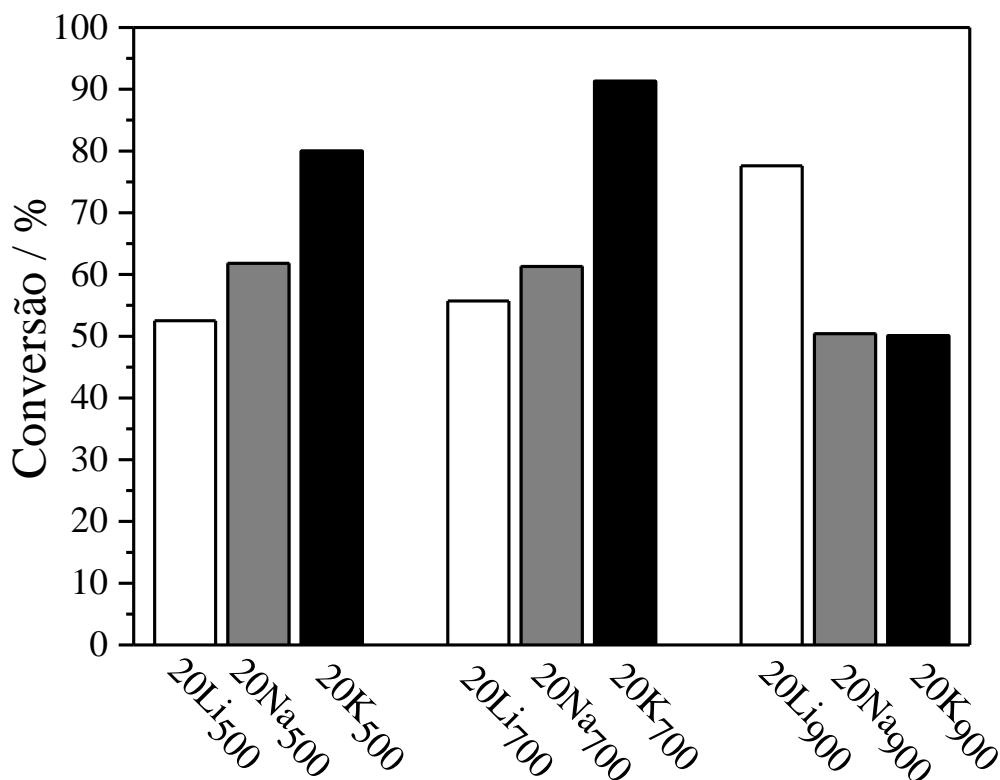


Figura 4.2: Conversão em (%) utilizando 20Li<sub>500</sub>, 20Li<sub>700</sub>, 20Li<sub>900</sub>, 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub>, 20Na<sub>900</sub>, 20K<sub>500</sub>, 20K<sub>700</sub> e 20K<sub>900</sub>. Condições: 5 % de catalisador, 1:9 razão molar óleo/álcool, temperatura de 60 °C por 3 horas.

### 4.3 Síntese de biodiesel em diferentes temperaturas

A utilização de sólidos básicos como catalisadores heterogêneos, possui inúmeras vantagens (fácil separação, são recicláveis, estáveis e menos poluente) na síntese de biodiesel quando comparados à utilização de catalisadores básicos homogêneos. Porém tem como desvantagens uma cinética mais lenta, baixas conversões e difusão limitada no meio reacional [139]. Visando superar essas desvantagens, novas sínteses foram realizadas nas mesmas condições reacionais, exceto pela temperatura que foi de 100 °C e os materiais 20Na<sub>700</sub> e 20K<sub>700</sub> foram utilizados como catalisadores por apresentarem as melhores conversões nas condições anteriores e o material 20Li<sub>700</sub> para uma melhor comparação com os demais materiais.

A Figura 4.3, contém as conversões para as reações realizadas a 100 °C e foi observado que houve um aumento no teor de ésteres para os biodieseis quando comparado a síntese a 60 °C. Esse aumento nas conversões provocado pelo aumento

da temperatura está associado a uma, provável, melhor difusão do catalisador no meio reacional. O catalisador 20Na<sub>700</sub>, foi entre os materiais, o que sofreu maior influência em sua atividade catalítica com a mudança de temperatura.

De maneira geral, para todos os catalisadores utilizados, as conversões mais baixas foram obtidas na temperatura de 60°C. A literatura reporta que, em reações de transesterificação via catálise heterogênea, maiores temperaturas de reação são melhores [140]. A elevação da temperatura de 60 °C para 100 °C, e conseqüentemente da pressão no interior do sistema, provocaram o aumento da conversão e que pode ser atribuído, principalmente aos efeitos cinéticos e termodinâmicos que acabam por favorecer o processo. Testes semelhantes também foram realizados para o serpentinito não-calcinado (SERP) e para o serpentinito calcinado a 700 °C (SERP<sub>700</sub>). Conversões inferiores a 5% foram obtidas em ambas as temperaturas.

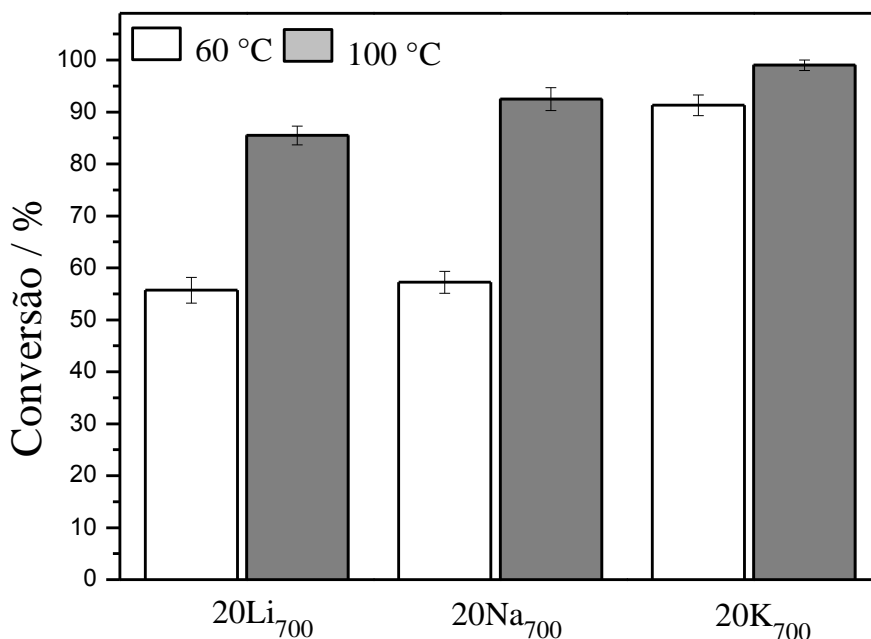


Figura 4.3: Conversão em (%) obtidos a 60 e 100 °C, utilizando os catalisadores 20Li<sub>700</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20K<sub>700</sub>. Condições: 5 % de catalisador, 1:9 razão molar óleo/álcool e tempo reacional de 3 horas.

O estudo da fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  aplicada como catalisador para a síntese de biodiesel é recente. O primeiro trabalho foi realizado por Wang *et al.* [141] e a fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  foi obtida pela reação entre  $\text{SiO}_2$  amorfa adicionada a uma solução de  $\text{LiNO}_3$  seguido de secagem a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas e posterior calcinação a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. Utilizando um procedimento de síntese para o ortossilicato de lítio semelhante ao descrito anteriormente, porém a temperatura de calcinação de  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , Chen e Chen [142], realizaram a produção de biodiesel a partir do óleo extraído de microalgas. Jianet *al.* [141] e Yong *et al.* [25], utilizando diferentes indicadores de Hammett determinaram a força básica ( $\text{H}^+$ ) da fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  como sendo de  $(9,8 < \text{H}^+ < 15,0)$  e atribuíram ser estes resultados um dos fatores determinantes para as altas conversões obtidos para a síntese de biodiesel. Dai *et al.* [143], a partir do tratamento térmico de palhas de arroz, um resíduo agrícola rico em compostos de silício, e posterior calcinação com  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  obtiveram a fase  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  e também ótimos resultados para a atividade na transesterificação do óleo de soja.

Shen *et al.* [144] obtiveram a fase  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$  e aplicaram para promover reações de hexoses para produção de hidroximetilfurfural (HMF) por acreditar ser essa fase,  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$ , a responsável pela basicidade do material. Ballotin *et al.* [7], obtiveram a fase,  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$  por impregnação do serpentinito impregnado com KOH em diferentes proporções, seguido de calcinação por 3 horas a  $500$ ,  $700$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Os materiais obtidos apresentaram promissores resultados como catalisadores heterogêneos frente a reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel.

A literatura nada reporta sobre o uso da fase  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  como catalisador para a síntese de biodiesel, portanto uma investigação mais detalhada foi realizada nesta parte do trabalho, impregnando-se o serpentinito com sódio a diferentes temperaturas e proporções.

#### 4.3.1 Síntese dos materiais 5Na<sub>500</sub>, 5Na<sub>700</sub>, 5Na<sub>900</sub>, 10Na<sub>500</sub>, 10Na<sub>700</sub> e 10Na<sub>900</sub>

As sínteses foram realizadas seguindo o procedimento utilizado para os materiais 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub>. Os materiais impregnados com 5 e 10% de sódio e tratados termicamente a  $500$ ,  $700$  e  $900\text{ }^\circ\text{C}$  podem ser melhor esquematizados, Figura 4.4.

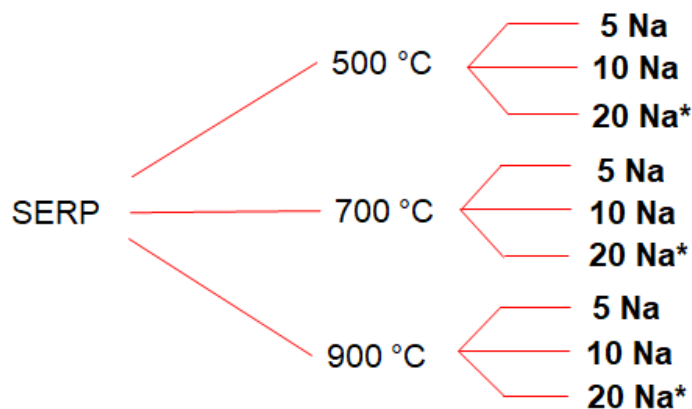


Figura 4.4: Esquema dos materiais produzidos a partir da impregnação com diferentes teores de sódio (5, 10 e 20 %) e tratamento térmico (500, 700 e 900 °C). \* Materiais sintetizados anteriormente.

#### 4.3.1 Difração de raios X (DRX) dos materiais 5Na<sub>500</sub>, 5Na<sub>700</sub>, 5Na<sub>900</sub>, 10Na<sub>500</sub>, 10Na<sub>700</sub> e 10Na<sub>900</sub>

As Figuras 4.5 e 4.6 contêm os difratogramas de raios X para os materiais impregnados com sódio em diferentes porcentagens e temperatura. O material 5Na<sub>500</sub> possui um perfil semelhante ao serpentinito puro, enquanto que para os materiais 5Na<sub>700</sub> e 5Na<sub>900</sub> as fases Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e MgO podem ser observadas. Para os materiais 10Na<sub>500</sub>, 10Na<sub>700</sub> e 10Na<sub>900</sub>, também foi observada a formação das fases citadas. A não observação dessas fases no material 5Na<sub>500</sub>, pode ser atribuída ao baixo teor das mesmas formadas nessa temperatura. Uma simples análise da intensidade dos picos das fases Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ( $2\theta = 21^\circ$ ) e Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ( $2\theta = 32,5^\circ$ ) sugerem que o aumento do teor de sódio provoca um aumento da razão  $I_{(\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7)}/I_{(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)}$  de 0,3 para 5,4 na amostra 20Na<sub>700</sub>. Esses resultados indicam claramente que a presença de Na<sup>+</sup> conduz a formação da fase Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Resultados semelhantes foram encontrados por Ballotin *et al.* [7] ao impregnar no serpentinito íons potássio em diferentes porcentagens e temperaturas de calcinação.

- \*  $\text{L-Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   $\nabla$  -  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$   $\square$  -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$   $\circ$  -  $\text{MgO}$   
 •  $\text{A-Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   $\blacklozenge$  -  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$   $\clubsuit$  -  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

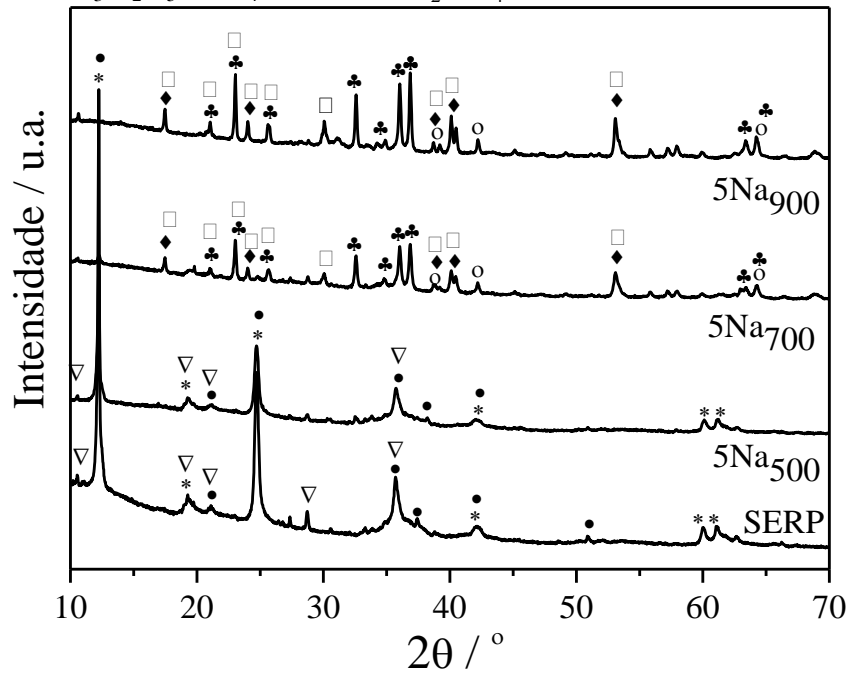


Figura 4.5: Difratoogramas de raios X das amostras SERP, 5Na<sub>500</sub>, 5Na<sub>700</sub> e 5Na<sub>900</sub>.  
 L = Lizardita e A = Antigorita.

- \*  $\text{L-Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   $\nabla$  -  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{H}_2\text{O}$   $\square$  -  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$   $\circ$  -  $\text{MgO}$   
 •  $\text{A-Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$   $\blacklozenge$  -  $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$   $\clubsuit$  -  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

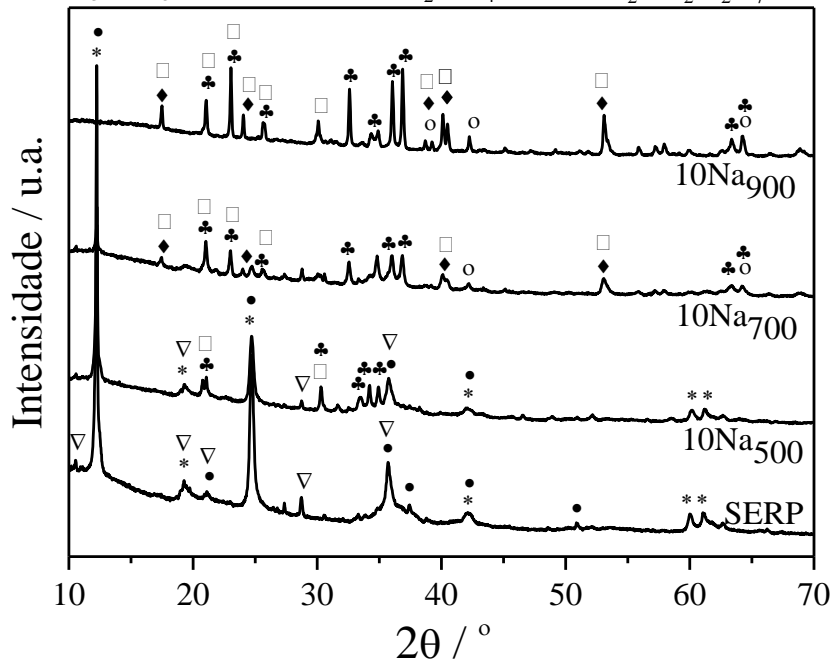


Figura 4.6: Difratoogramas de raios X das amostras SERP, 10Na<sub>500</sub>, 10Na<sub>700</sub> e 10Na<sub>900</sub>.  
 L = Lizardita e A = Antigorita.

**4.3.2 Avaliação dos materiais 5Na<sub>500</sub>, 5Na<sub>700</sub>, 5Na<sub>900</sub>, 10Na<sub>500</sub>, 10Na<sub>700</sub> e 10Na<sub>900</sub> como catalisadores na síntese de biodiesel**

Os materiais obtidos a partir da calcinação do serpentinito impregnado com sódio a diferentes temperaturas e em diferentes proporções foram testados como catalisadores para a síntese de biodiesel, Figura 4.7 e Tabela 4.2. As condições de sínteses foram: 5 % de catalisador, 1:9 razão molar óleo/álcool, temperatura de 100 °C por 3 horas de reação.

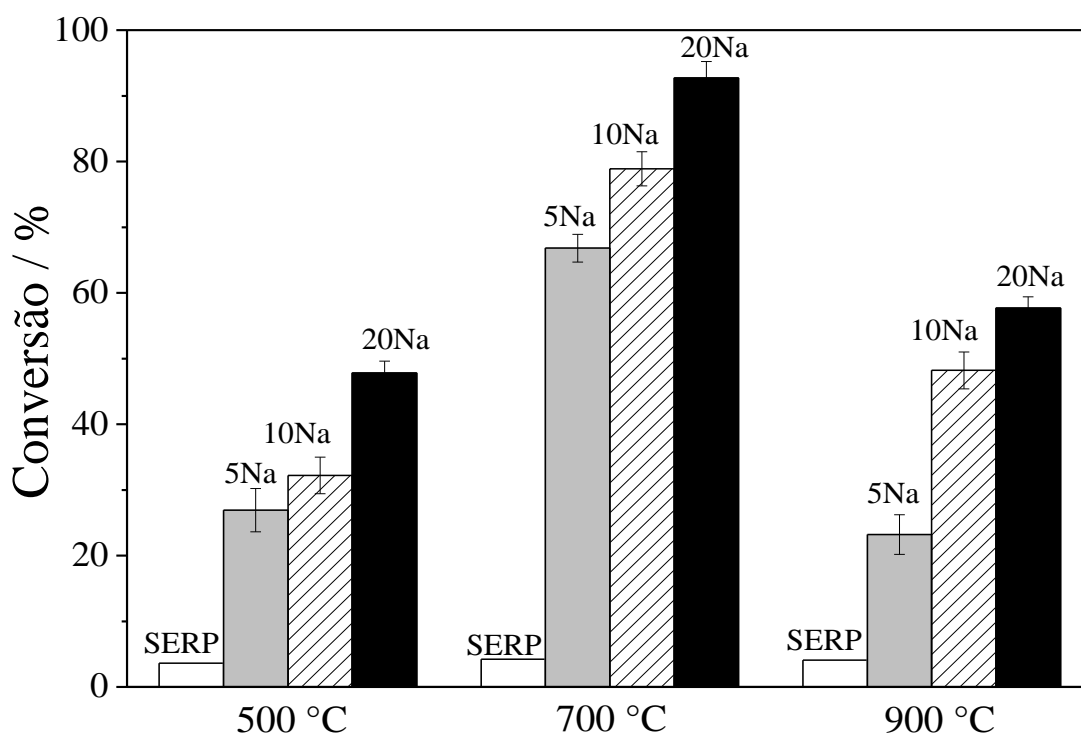


Figura 4.7: Valores de teor de biodiesel (%) utilizando os materiais 5Na<sub>500</sub>, 10Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>500</sub>, 5Na<sub>700</sub>, 10Na<sub>700</sub>, 20Na<sub>700</sub>, 5Na<sub>900</sub>, 10Na<sub>900</sub> e 20Na<sub>900</sub>. As condições de sínteses foram: 5 % de catalisador, 1:9 razão molar óleo/álcool, temperatura de 100 °C por 3 horas de reação.

Os melhores resultados foram obtidos para os materiais calcinados a 700 °C, 5Na<sub>700</sub>, 10Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>700</sub>, sugerindo ser esta a temperatura ideal para a obtenção de catalisadores a partir da impregnação do serpentinito com sódio. A 500 °C é possível que as fases básicas formadas estejam em baixa concentração, pois de acordo com os difratogramas, Figuras. 4.5 e 4.6 ainda é observada a presença de fases do serpentinito. A 900 °C, pode estar ocorrendo a sinterização do material em razão da alta temperatura e conseqüentemente diminuição da disponibilidade dos sítios

básicos, resultando numa diminuição da atividade do material quando comparado aos obtidos a 700 °C. Resultados semelhantes foram obtidos por Ballotin *et al.* [7] quando o serpentinito foi impregnado com potássio.

#### 4.4 Estudo cinético

O estudo cinético na reação de transesterificação foi realizado, Figura 4.8, visando avaliar a influência do tempo sobre a conversão e também selecionar o melhor entre os materiais, 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub>, citados para estudos posteriores. Para isso foram utilizadas as condições de síntese: 5 % de catalisador, 1:9 razão molar óleo/álcool, temperatura de 60 °C. Realizou-se também o estudo cinético para o material 20Na<sub>700</sub> nas mesmas condições anteriores, porém a 100 °C em razão dos ótimos resultados obtidos.

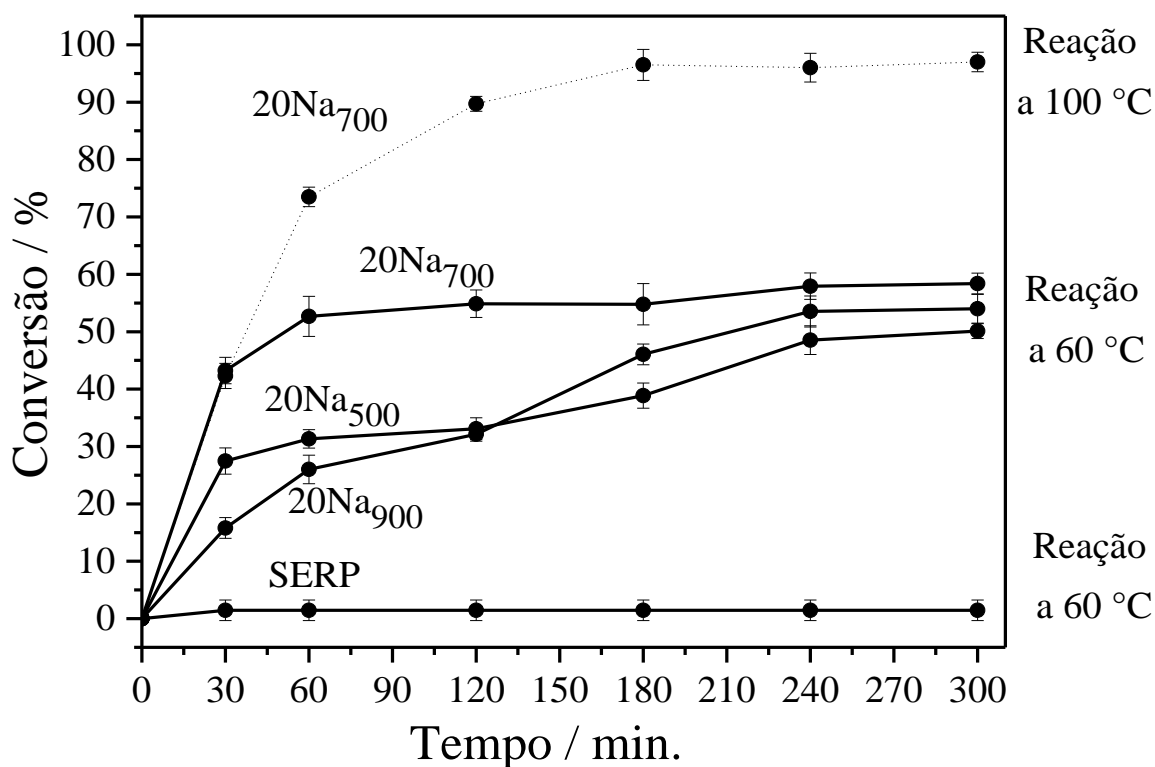


Figura 4.8: Conversão em (%) em função do tempo (min) de reações de transesterificação utilizando os catalisadores SERP, 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>700</sub>, razão molar óleo:álcool 1:9 e 5% em massa do catalisador, a 60°C e 20Na<sub>700</sub> a 100 °C. 20Na<sub>700</sub>/100 refere-se a síntese de biodiesel a 100 °C utilizando o material o 20Na<sub>700</sub>.

O tempo de reação desempenha sempre um papel importante na reação de transesterificação, especialmente na catalise heterogênea. Para os materiais estudados, de maneira geral, observou-se que o aumento do tempo reacional até 120 minutos levou a um aumento no rendimento. Inicialmente, o processo foi mais rápido, o que está associado à disponibilidade de sítios catalíticos na superfície dos materiais devido a maior concentração de triglicerídeo.

Foi observado que a partir de 60 minutos, para o catalisador 20Na<sub>700</sub>, as conversões não apresentam grandes alterações, porém para os catalisadores 20Na<sub>500</sub> e 20Na<sub>900</sub> após esse tempo as conversões continuaram a aumentar, mas com percentuais de conversão decrescente após cada intervalo de tempo. Após 180 minutos de reação as conversões obtidas foram de 48,4%, 57,8% e 53,3% para os catalisadores 20Na<sub>500</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20Na<sub>900</sub>, respectivamente, para as reações que foram realizadas a 60 °C e 96,8% para o catalisador 20Na<sub>700</sub> quando as reações foram realizadas a 100 °C.

#### **4.5 Otimização dos parâmetros reacionais**

Baseado nas técnicas de caracterização e nas reações, uma investigação mais detalhada foi feita utilizando-se o catalisador 20Na<sub>700</sub> em diferentes condições de reação e temperatura. O efeito da concentração do catalisador assim como diferentes razões molares óleo: álcool foram testados na conversão do óleo de soja.

##### **4.5.1 Influência da concentração do catalisador**

Estudar a influência da quantidade de catalisador nas reações químicas é de extrema importância, do ponto de vista econômico, pois, assim, pode-se determinar a quantidade de catalisador mínima e viável para um rendimento reacional máximo [145]. Além do que é ele que vai proporcionar os sítios ativos disponíveis para que a reação ocorra e, com isso, diminuir a energia de ativação global da reação. A Figura 4.9 contém o efeito da quantidade de catalisador na síntese de biodiesel. Os ensaios foram realizados utilizando a relação óleo/álcool 1:9 a 60°C e 100 °C e o tempo de reação foi de 3 horas.

Pode-se observar, de forma geral, que o rendimento de biodiesel aumenta quando se tem o aumento da quantidade de catalisador, atingindo o maior rendimento quando se usa 5 % a 60 °C e 10 % a 100 °C em relação a massa do óleo. Cabe ressaltar que as conversões quando se utiliza 5 e 10 % de catalisador a 100 °C são



semelhantes, 92 e 97 %, respectivamente. Percebe-se também, pelos resultados a 60 °C, que existe um limite em que a variação da quantidade de catalisador provoca um aumento insignificante na conversão, ou seja, a partir daquela quantidade, mesmo aumentando-se a massa de catalisador no meio reacional, não são observadas variações significativas nas conversões. Segundo Shu *et al.* [146], como a solubilidade do óleo vegetal em metanol é limitada, a reação será conduzida na interface destas duas fases. Uma vez que o éster formado atua tanto como reagente como produto, os reagentes ficarão em uma única fase e, neste caso, o efeito da quantidade de catalisador não será notado nitidamente.

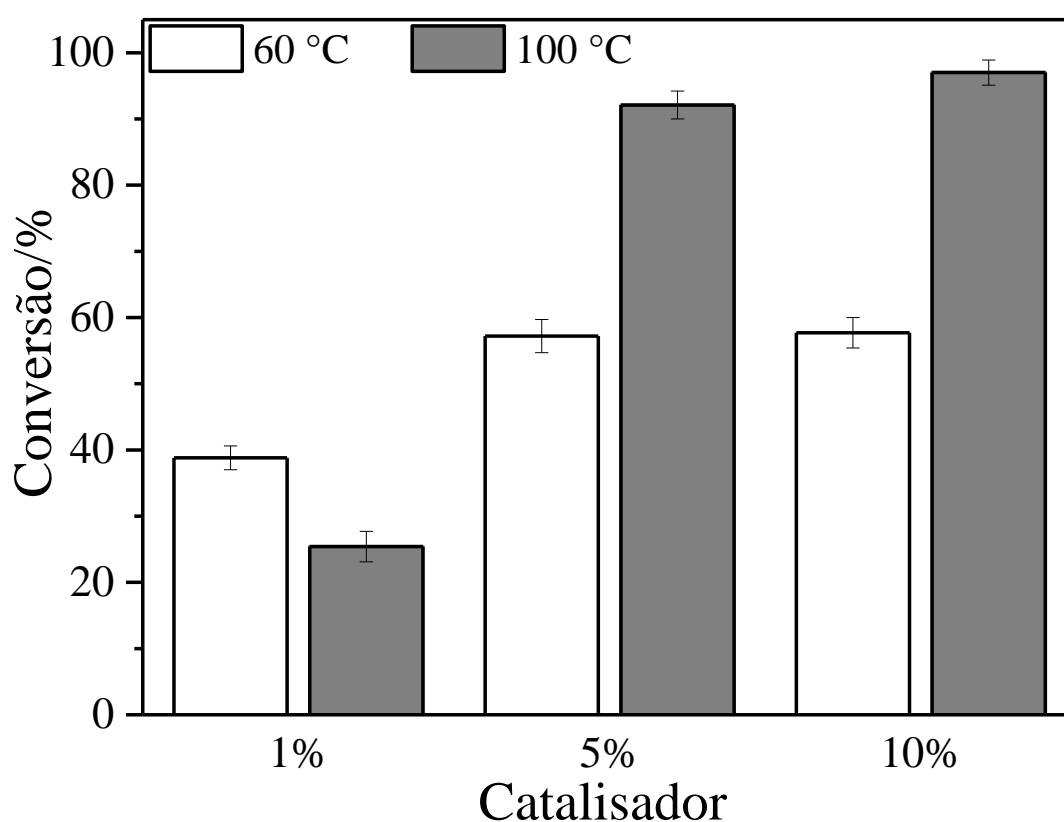


Figura 4.9: Conversão em (%) para o catalisador 20Na<sub>700</sub> em função da quantidade de catalisador 1%, 5%, e 10%. As condições de reação foram razão molar óleo/álcool 1:9 a 60 °C e 100 °C por 3 horas de reação.

#### 4.5.2 Influência da relação óleo/álcool

A razão molar estequiométrica óleo/álcool necessária para completar a reação de transesterificação é de 1:3, no entanto esta relação não é suficiente devido a

reversibilidade da reação de transesterificação [147]. Dessa forma utiliza-se o álcool em excesso durante a transesterificação para assegurar que os óleos serão completamente convertidos em ésteres. Além disso, uma proporção óleo/álcool mais elevada de álcool pode resultar numa maior conversão de éster num tempo mais curto [148]. A Figura 4.10 mostra o efeito da relação óleo/álcool na reação de transesterificação. Os ensaios foram realizados utilizando 5 % de catalisador a 60°C e 100 °C e o tempo de reação foi de 3 horas.

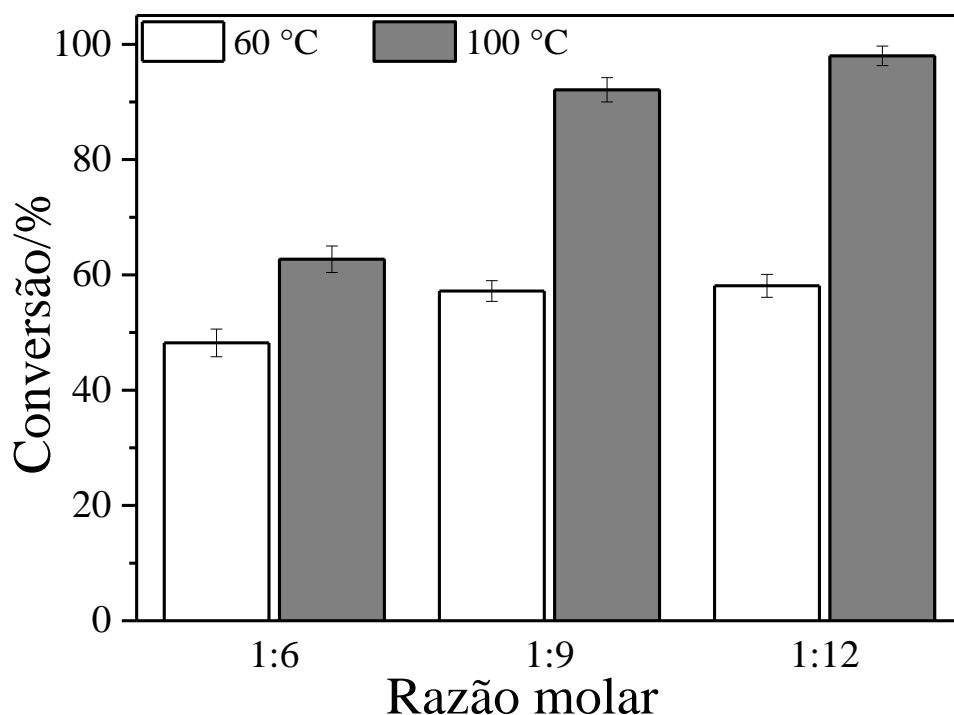


Figura 4.10: Valores de teor de biodiesel (%)o catalisador  $20Na_{700}$  em função da relação mol/mol óleo/álcool 1:6, 1:9 e 1:12. As condições de reação foram 5% de catalisador a 60 e 100 °C por 3 horas de reação.

A parti dos resultados observados na Figura 4.10, a melhor relação álcool/óleo encontrada foi de 1:9 para as reações realizadas a 60 °C e 1:12 a 100 °C. Do ponto de vista termodinâmico, é esperado que o aumento da razão molar entre o óleo vegetal e o álcool favoreça um aumento do rendimento, uma vez que uma maior concentração de álcool no meio reacional desloca o equilíbrio químico para o lado dos produtos, desde que a reação já tenha atingido o equilíbrio. Outra questão está relacionada à difusão dos reagentes. Na razão molar 1:6, a difusão das moléculas de

álcool será menor que nas razões de 1:9 e 1:12, dificultando a possibilidade de choques efetivos entre as moléculas reagentes que possibilitariam a formação do produto.

#### 4.6 Comparação com outros materiais presentes na literatura

A utilização de minerais, seja em sua forma natural ou após modificações, como catalisadores para a síntese de biodiesel tem despertado a atenção da comunidade científica recentemente, isso principalmente devido à abundância desses materiais na natureza. A Tabela 4.3 mostra uma comparação entre as conversões obtidas pelo catalisador 20Na<sub>700</sub> e catalisadores heterogêneos básicos de origem mineral encontrados na literatura. O catalisador utilizado neste trabalho apresentou conversões semelhantes a akermanita (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), porém sendo necessário menores teores de catalisador e temperatura. Quando comparado a dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), caulim/NaOH e a zeólita/Na-X, embora o sistema utilizado por esses materiais tenha sido refluxo, em função da baixa temperatura, os valores de conversões obtidos para serpentinito impregnado com sódio e tratado termicamente, reforçam o potencial deste material como catalisador para a reação de transesterificação. Assim as condições utilizadas no processo associados aos custos empregados, que serão reduzidos em função da abundância deste mineral, podem torná-lo viável economicamente.

Tabela 4.2: Comparação dos diferentes catalisadores heterogêneos 20Na<sub>700</sub>, akermanita, dolomita, caulim e zeólita.

Catalisador	Condições experimentais	Conversão (%)	Ciclos	Ref.
<b>Akermanita</b> Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	20% de catalisador, razão óleo/álcool de 1:10, temperatura de 190°C por 6 h	99	16	[26]
<b>Dolomita</b> CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10% de catalisador, razão óleo/álcool de 1:15, temperatura de 60 °C por 6 h	99	3	[149]
<b>Caulim/NaOH</b>	18% de catalisador, razão óleo/álcool de 1:36, temperatura de 60 °C por 2,5 h	93	3	[150]
<b>Zeólita/Na-X</b>	3% de catalisador, razão óleo/álcool de 1:6, temperatura de 65 °C por 8 h	83	3	[151]
<b>Serpentinito/NaOH</b>	5% de catalisador, razão óleo/álcool de 1:12, temperatura de 100°C por 3 h	97	4	-

#### 4.7 Estabilidade do catalisador: Reuso

A catálise heterogênea é econômica e ecologicamente mais viável para a reação de transesterificação, quando em comparação com catálise homogênea, por apresentar uma fácil separação dos produtos finais da reação, não utilização de solvente para lavagem do biodiesel e pela possibilidade de reutilização do catalisador ao final da reação, uma vez que este não fica disperso no meio, algo que não ocorre com a catálise homogênea. A reutilização é uma das principais características para que a produção de um catalisador heterogêneo seja comercialmente viável [152].

O catalisador  $20\text{Na}_{700}$  foi testado quanto a possibilidade de reuso. A metodologia utilizada consistiu apenas na separação dos mesmos do meio reacional por centrifugação e nova reutilização por 4 ciclos. Os resultados obtidos durante seus reusos encontram-se na Figura 4.11 e mostram uma diminuição progressiva das conversões a medida que se aumenta o número de ciclos, que pode ser atribuída à possível aglomeração da fase orgânica sobre a superfície dos catalisadores e também a uma possível lixiviação do sódio para o meio reacional. Estudos adicionais são necessários para uma melhor compreensão do mecanismo de desativação e os possíveis processos de reativação.

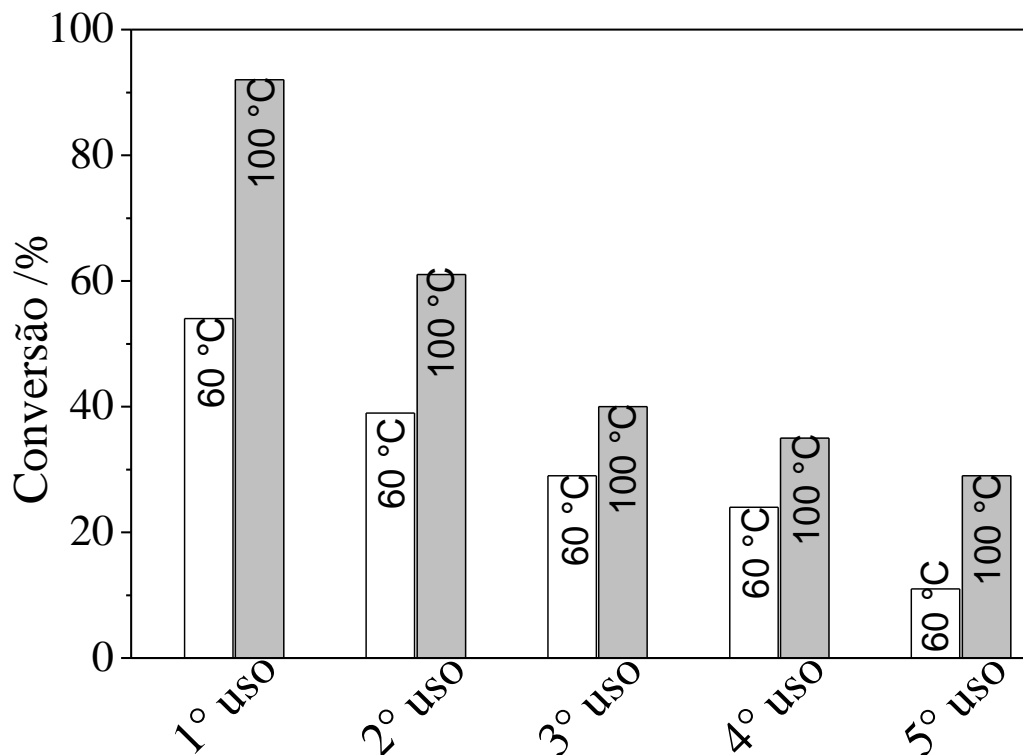


Figura 4.11: Conversão em (%) em função do número de usos para os biodieséis obtidos utilizando o catalisador 20Na<sub>700</sub> a 60 e 100 °C razão molar óleo: álcool 1:9 e 5% em massa do catalisador por 3 horas de reação.

#### 4.8 Lixiviação do catalisador e avaliação da contribuição homogênea e heterogênea no meio reacional

Uma questão a ser estudada em maiores detalhes para muitos catalisadores básicos sólidos que apresentam boa atividade catalítica é se os mesmos atuam por mecanismo catalítico heterogêneo ou homogêneo, determinando assim o quanto são solúveis no meio reacional [153,154]. É possível afirmar, que alguns deles, assim como acontece com alguns catalisadores sólidos ácidos, perdem atividade por lixiviação [155]. Isto pode ocorrer devido a algum grau de solubilidade do catalisador no álcool ou na glicerina. Desta forma, pode ocorrer uma contribuição parcial à reação de transesterificação, promovida por mecanismo catalítico homogêneo. Neste caso, a etapa de separação do catalisador residual a partir dos produtos finais da reação (biodiesel e glicerina), volta a ser uma preocupação para a aplicação industrial destes catalisadores frente ao uso de catalisadores homogêneos básicos na síntese de biodiesel [153].

A presença de íons  $\text{Na}^+$  lixiviado e a homogeneidade da reação foi investigada para o material  $20\text{Na}_{700}$ . O procedimento consistiu em misturar 5 % do catalisador com metanol (na proporção 1:9 metano/óleo) e posterior aquecimento a 60 ou 100 °C, após 30 minutos a mistura foi filtrada a quente e o metanol foi usado para reação com o óleo de soja por 3 horas. Esses resultados foram comparados com uma reação utilizando o procedimento já otimizado utilizando o catalisador  $20\text{Na}_{700}$  para avaliar a contribuição homogênea e heterogênea sobre o meio reacional.

Diante dos resultados obtidos, Figura 4.12, observou-se que há maior contribuição heterogênea (63%) quando a reação de transesterificação é realizada a 100 °C), no entanto ocorre lixiviação e conseqüentemente uma significativa contribuição homogênea (29%) nessa temperatura. Estes resultados mostram a necessidade de um estudo mais detalhado sobre a influência do  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  no meio reacional.

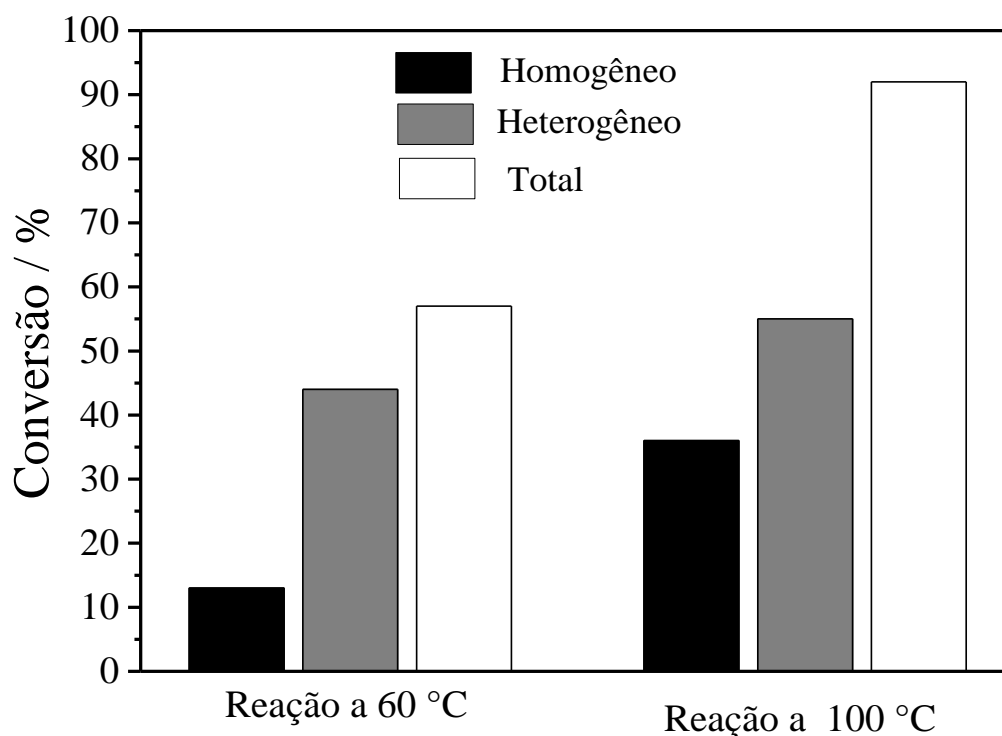


Figura 4.12: Avaliação da contribuição homogênea e heterogênea dos íons  $\text{Na}^+$  lixiviado no meio reacional para o catalisador  $20\text{Na}_{700}$ .

#### 4.9 Investigação da basicidade do material 20Na<sub>700</sub>

Em diferentes mecanismos propostos para a síntese de biodiesel [38,156], utilizando catalisadores sólidos básicos, a primeira etapa da reação consiste na formação do íon alcóxido e a protonação do catalisador a partir do álcool. Assim a estabilidade e a acidez ou basicidade superficial, que depende essencialmente das propriedades superficiais do catalisador, é fundamental para o prosseguimento da reação.

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos na atividade do material 20Na<sub>700</sub> como catalisador na reação de transesterificação, realizou-se a determinação da basicidade das amostras de 20Na<sub>700</sub> por absorção de CO<sub>2</sub> através de reações programadas por temperatura, Figura 4.13. O material foi pré-tratado a 500 °C sob atmosfera de argônio e depois arrefecido até à temperatura ambiente, em seguida um novo aquecimento foi realizado a 5 °C min<sup>-1</sup> até 900 °C em atmosfera de CO<sub>2</sub>.

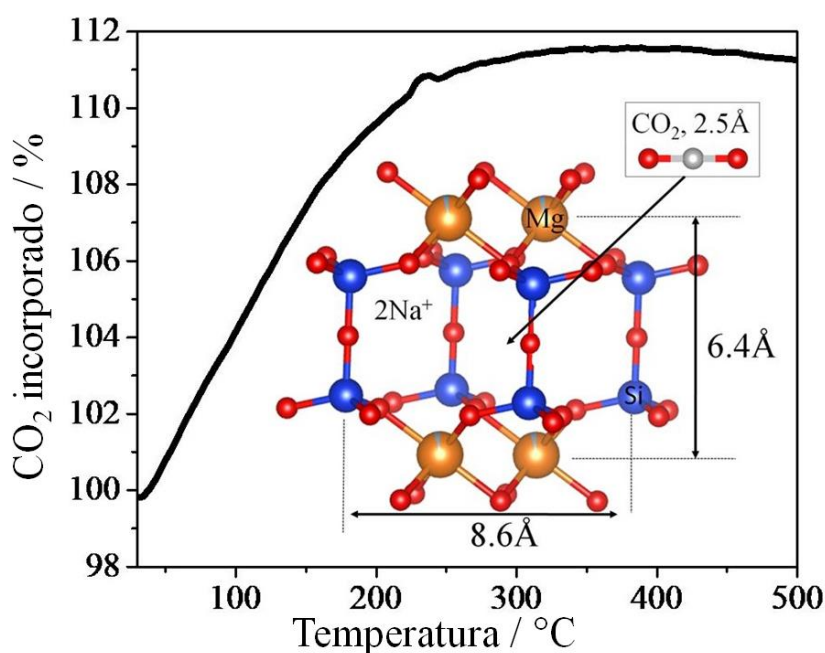


Figura 4.13: Reação a temperatura programada do 20Na<sub>700</sub> com CO<sub>2</sub> (dimensões detalhadas das cavidades na estrutura do Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> e a molécula de CO<sub>2</sub>).

Pode-se observar que o material 20Na<sub>700</sub> absorveu uma quantidade significativa de CO<sub>2</sub>, 12%, na faixa de temperatura entre 50 e 400 °C, o que indica por um cálculo simples uma proporção de uma molécula de CO<sub>2</sub> para dois íons Na<sup>+</sup>. Este resultado sugere que o material 20Na<sub>700</sub> possui uma forte basicidade, provavelmente

devido à presença de espécies básicas de Na, que estão disponíveis para a interação com o CO<sub>2</sub>.

A formação de espécies de carbonato foi investigada pela espectroscopia Raman (Figura 4.15) e difração de raios X (Figura 4.16). Os espectros Raman obtidos do material não mostraram modos vibracionais típicos de espécies de carbonato em 1381 cm<sup>-1</sup>[157]. O difratograma de raios X após a reação de CO<sub>2</sub> também não mostrou a presença de fases cristalinas relacionadas ao carbonato de Na ou Mg. Verificou-se apenas um alargamento de forma geral e um deslocamento dos picos para menores ângulos de 2θ, sugerindo que a estrutura do Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> não foi destruída pelo CO<sub>2</sub> até 900°C.

Ainda que o processo físico-químico exato de interação de CO<sub>2</sub> com o Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> não seja claro, pode-se especular que as moléculas de CO<sub>2</sub> estão se difundindo na estrutura sólida do Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> para interagir com os sítios básicos. A estrutura do Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> possui cavidades com tamanho “relativamente grandes”, e distâncias de ligação Si-Si de 8,6 Å e Mg-Mg de 6,4 Å, o que poderia facilmente acomodar uma molécula de CO<sub>2</sub> com uma dimensão de 2,5 Å. Os detalhes na Figura 4.13 mostram uma representação esquemática de uma molécula de CO<sub>2</sub> na cavidade do Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. No entanto, estudos mais detalhados são necessários para investigar a natureza da interação de CO<sub>2</sub> com o Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

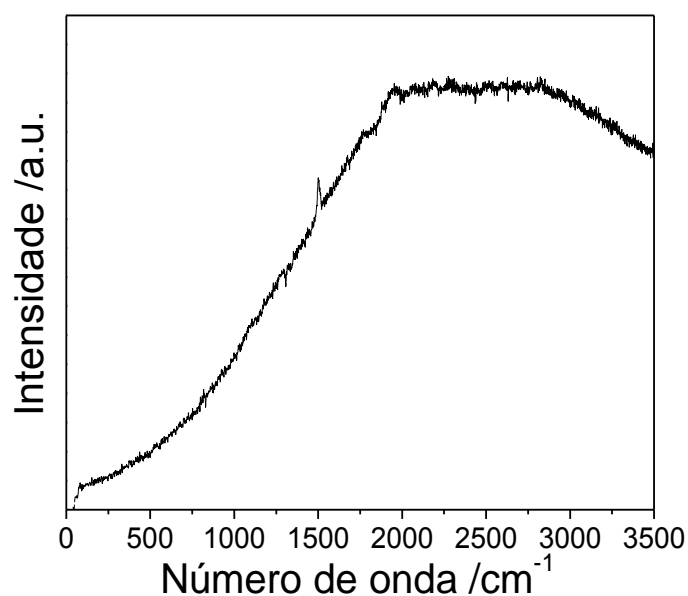


Figura 4.14: Espectro Raman do material 20Na<sub>700</sub> após reação programada por temperatura com o CO<sub>2</sub>.



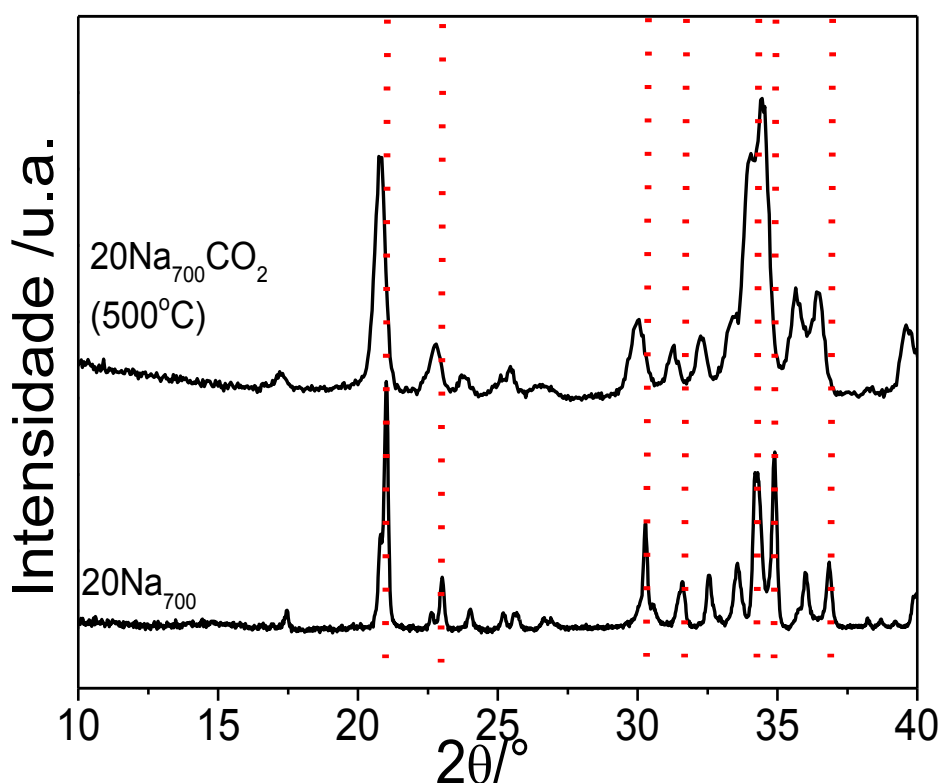


Figura 4.15: Difratogramas de raios X do material 20Na<sub>700</sub> após reação programada por temperatura com o CO<sub>2</sub>.

A basicidade superficial do material 20Na<sub>700</sub> foi obtida pelo método de dessorção térmica programada (TPD – *Thermal Programmed Desorption*). Neste método, de acordo com a literatura [158] a molécula sonda é adsorvida sobre a amostra, previamente limpa, e então se procede à dessorção aumentando-se gradualmente a temperatura. A determinação da quantidade total de sítios básicos pode ser realizada através do cálculo da área total das curvas geradas pelas medidas (cromatográficas (GC), espectrometria de massa (MS) ou pela perda de massa (TG) do gás que evolui da amostra.

As amostras contendo o material 20Na<sub>700</sub> foram pré-tratadas termicamente a 500°C sob atmosfera de argônio, e em seguida a adsorção de CO<sub>2</sub> a 50°C. Após estas etapas, as amostras foram aquecidas a 5 °C min<sup>-1</sup> e o CO<sub>2</sub> dessorvido foi monitorado por um detector MS. A amostra 20Na<sub>700</sub> possui, Figura 4.16, um pequeno pico de dessorção na faixa entre 80-90 °C, provavelmente relacionado a sítios de fraca basicidade na superfície [7]. Outro processo de dessorção foi observado a uma

temperatura mais alta, entre 500-700 °C, podendo esse estar relacionado à liberação de moléculas de CO<sub>2</sub> localizadas na estrutura Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

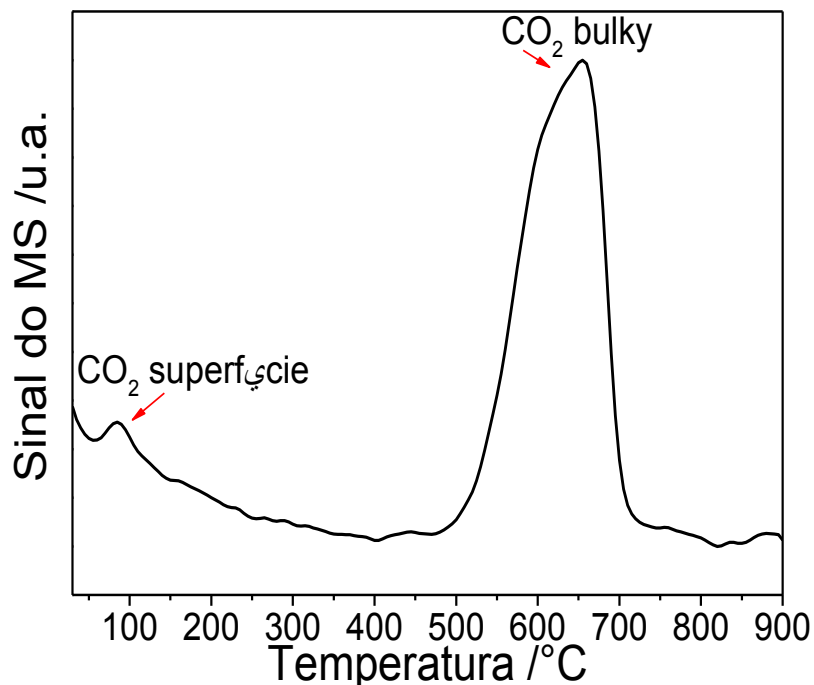
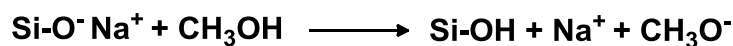


Figura 4. 16:TPD/CO<sub>2</sub> da amostra 20Na700 (após pré-tratamento até 500 °C sob argônio e exposto a CO<sub>2</sub> a 500 °C).

Embora, a natureza dos sítios catalíticos não seja clara, pode-se considerar que na estrutura Na<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> os íons Na<sup>+</sup> estão interagindo com um dos oxigênios da unidade Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> formando uma espécie básica Si-O-Na<sup>+</sup>. Um mecanismo possível, Equação 4.1, é a interação de CH<sub>3</sub>OH com o sítio básico Si-O-Na<sup>+</sup> para formar o íon metóxido, CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>.

Equação 4. 1



O íon metóxido formado pode reagir com os ésteres que compõem o óleo de soja para formar biodiesel e regenerar as espécies básicas [159]. Uma estrutura simplificada do local do sítio básico e a reação com o metanol é representada esquematicamente na Figura 4.17.

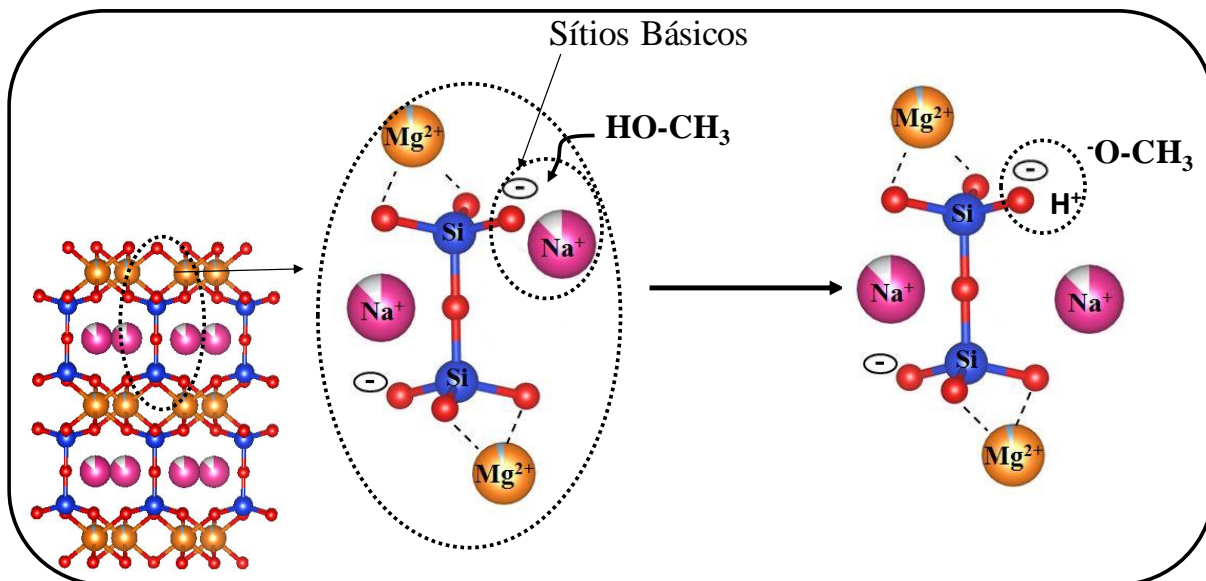


Figura 4.17: Representação esquemática da interação da molécula de metanol com os sítios básicos  $\text{Si-O-Na}^+$  na estrutura do  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{SiO}_7$ .

Os diferentes materiais obtidos a partir da impregnação do serpentinito com íons alcalinos ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ),  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$  apresentaram atividade como catalisadores para a síntese de biodiesel. Um estudo mais detalhado das condições reacionais e da interação dos sítios básicos com o metanol, com base na sua estrutural, foi sugerido para a fase  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Assim o serpentinito pode ser uma potencial fonte de matéria-prima para a síntese de materiais básicos visando a produção de biodiesel e outras aplicações tecnológicas.

**CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DOS MATERIAIS  
OBTIDOS COMO ABSORVENTES PARA  
CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

---

## **Motivação**

A separação (recuperação/armazenamento) de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, na sua maioria resultante da queima de combustíveis fósseis e da geração de energia elétrica, tem atraído um grande interesse nos últimos anos, uma vez que o CO<sub>2</sub> tem sido identificado como um dos principais contribuintes para o crescente problema do aquecimento global [160].

Materiais contendo lítio em sua composição vem sendo avaliados como possíveis sólidos na captura de CO<sub>2</sub>. Entre estes pode-se citar: óxido de lítio (Li<sub>2</sub>O), zirconato de lítio (Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>), os silicatos de lítio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), ferritas de lítio (LiFeO<sub>2</sub>) e titanato de lítio (Li<sub>4</sub>TiO<sub>4</sub>) [97]. Dentre os compostos a base de lítio o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> se destaca como um promissor capturador de CO<sub>2</sub> [82,84,89].

### **5.1 Avaliação da capacidade absorptiva dos materiais Serp<sub>700</sub>, 20Li<sub>700</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20K<sub>700</sub>**

Amostras de serpentinito impregnadas com íons sódio, lítio e potássio, 20Li<sub>700</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20K<sub>700</sub>, respectivamente, foram avaliadas quanto à sua capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>. Para efeito de comparação o serpentinito calcinado a 700 °C, SERP<sub>700</sub> também foi avaliado e os resultados são apresentados na Figura 5.1.

Foi observado que os materiais impregnados com sódio e potássio foram capazes de adsorver 11 e 8% de CO<sub>2</sub>, respectivamente, resultado este muito semelhante ao serpentinito puro que absorveu 6% de CO<sub>2</sub>. O material SERP<sub>700</sub> possui o menor ganho de massa e com esse resultado pode-se concluir que a forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), que é o principal produto da desidroxilação do serpentinito, possui uma baixa capacidade absorptiva de CO<sub>2</sub>. Já o material impregnado com lítio, 20Li<sub>700</sub> apresentou um ganho de massa de aproximadamente 25% de CO<sub>2</sub>.

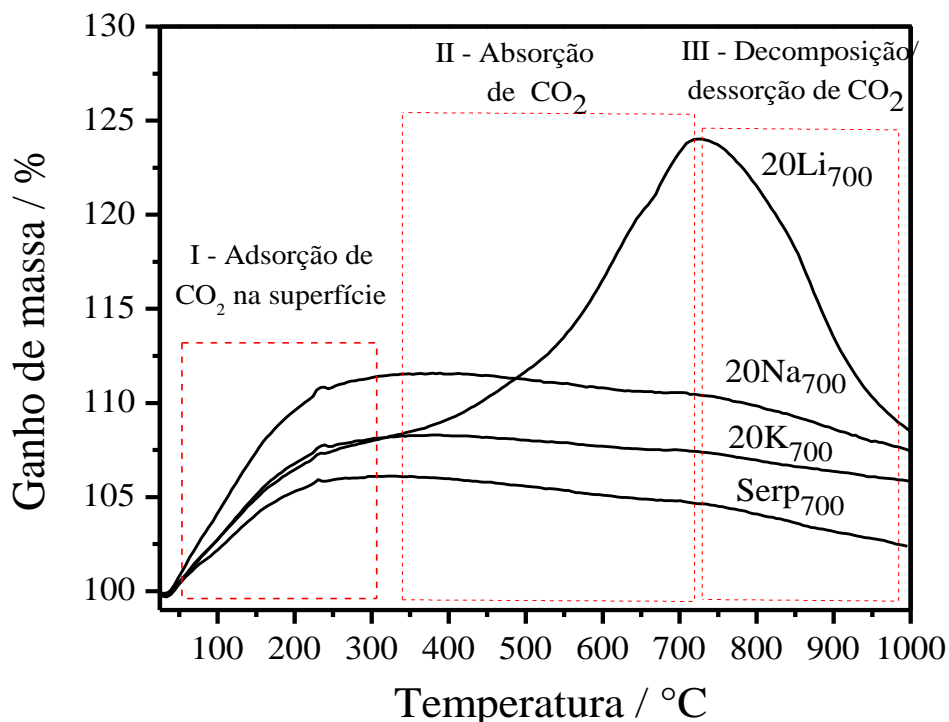
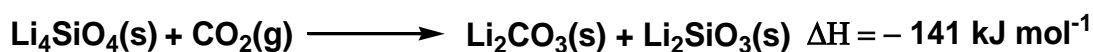


Figura 5.1: Curvas de análise térmica dinâmica da capacidade de absorção dos diferentes materiais baseados em serpentinito impregnado com metais alcalinos.

Na Figura 5.1, para o perfil termogravimétrico que o material 20Li<sub>700</sub> possui, é possível observar três regiões distintas: I – adsorção de CO<sub>2</sub>; II – absorção de CO<sub>2</sub> e III - decomposição/dessorção de CO<sub>2</sub>. Segundo Wang *et al.* [161], a reação que ocorre entre o ortossilicato de lítio e o CO<sub>2</sub>, Equação 5.1, a altas temperaturas forma carbonato de lítio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e metassilicato de lítio (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) [161].

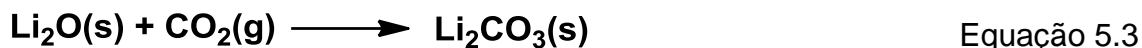
Equação 5.1:



Dentre estas regiões, certamente a de maior interesse é a região II, visto que nessa ocorre o maior percentual de ganho de massa. Este processo de absorção pode ocorrer em duas etapas, Equação 5.2 e 5.3, de acordo com o trabalho realizado por Pannocchia *et al.* [162]. Primeiro o ortossilicato de lítio se decompõe a Li<sub>2</sub>O e Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, logo em seguida o CO<sub>2</sub> irá reagir na superfície do material produzindo assim o Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.



Equação 5.2



Neste trabalho, as análises de raios X do material 20Li<sub>700</sub> após os ensaios para avaliar a capacidade absorptiva de CO<sub>2</sub>, Figura 5.2, mostraram diferentes picos em 2θ que indicam claramente a formação da fase Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (JCPDS 80-1307), porém não foi observada a formação da fase Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, mas Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> (JCPDS 24-633) e MgCO<sub>3</sub> (JCPDS 80-42).

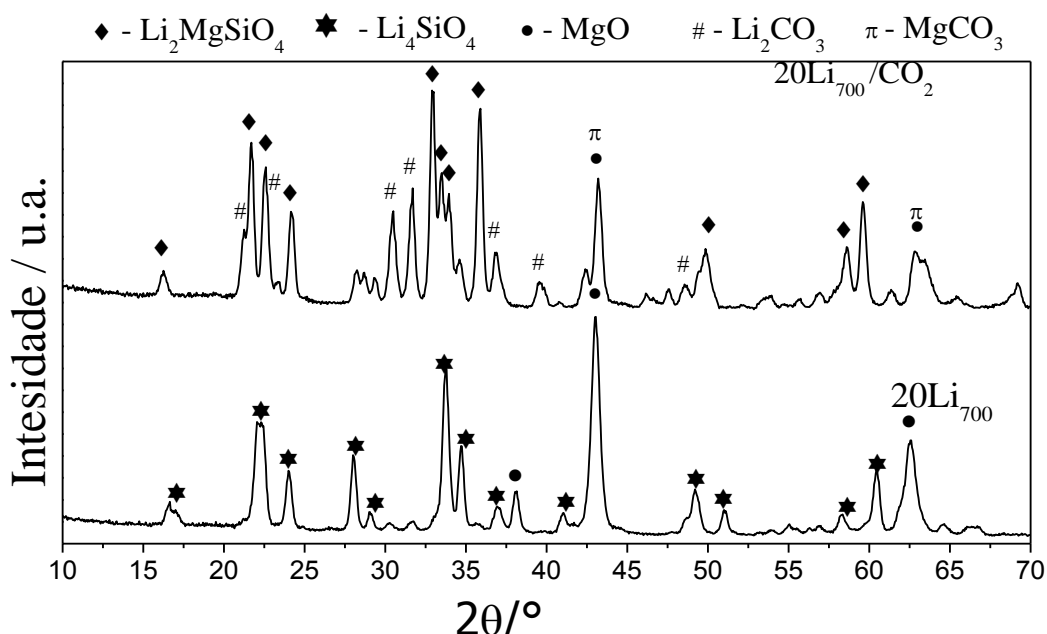
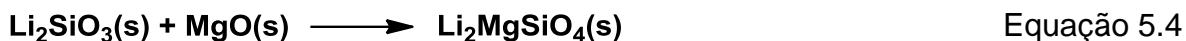


Figura 5.2: Difratograma da amostra 20Li<sub>700</sub> antes e depois do 1º ciclo de reação com CO<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos revelaram um novo processo onde o Mg participa na reação de carbonatação. Na presença de MgO, a fase Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> não reage com CO<sub>2</sub> para formar Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, mas forma um intermediário diferente, Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>, por uma nova via:

No difratograma da Figura 3.4, Capítulo 3, foi observado que a reação entre o serpentinito e íons Li<sup>+</sup> a 500, 700 e 900 °C, levou a formação entre outras fases do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e MgO. É interessante observar que durante o processo de captura de CO<sub>2</sub>, é provável a formação do Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, porém esta fase pode estar reagindo com o MgO presente na amostra de acordo com a seguinte reação simplificada, Equação 5.4:



Além da fase Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>, como já citado, foi observado também a formação de carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>). O MgO pode reagir com o dióxido de carbono, porém um estudo comparativo realizado por Kumar e Saxona (2014) [163], utilizando diferentes óxidos com propriedades de sorção de CO<sub>2</sub> e entre eles o MgO comercial; mostrou que o óxido de magnésio não reagiu significativamente com CO<sub>2</sub>, devido a formação de uma camada de carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>) passivadora. Por outro lado, quando utilizou-se o MgO nanoparticulado, foi observada uma alta absorção de CO<sub>2</sub> [164,165]. Portanto, pode-se sugerir que o MgO presente no compósito Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/MgO provavelmente está em forma de nanopartículas e disperso de forma homogênea no material.

A partir dos resultados obtidos no difratograma, Figura 5.2, foi proposta uma reação simplificada, Equação 5.5, para o processo de absorção de CO<sub>2</sub>, onde levou-se em consideração, não apenas o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, mas também o MgO. A Figura 5.3 contém representação esquemática da formação das fases Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, MgO e reação com CO<sub>2</sub>. Nessa representação vemos que o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e outras fases presentes, servem como um suporte para a dispersão do óxido de magnésio.

Pode-se ser sugerido que as interações entre o MgO e o Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Equação 5.4 e MgO e CO<sub>2</sub>, Equação 5.5, ocorram de forma simultânea, porém como observado no difratograma, com separação e formação das fases Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>, originadas da reação com o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e a formação da fase MgCO<sub>3</sub>, originada da reação entre o MgO disperso no material e o CO<sub>2</sub>.

Equação 5.5





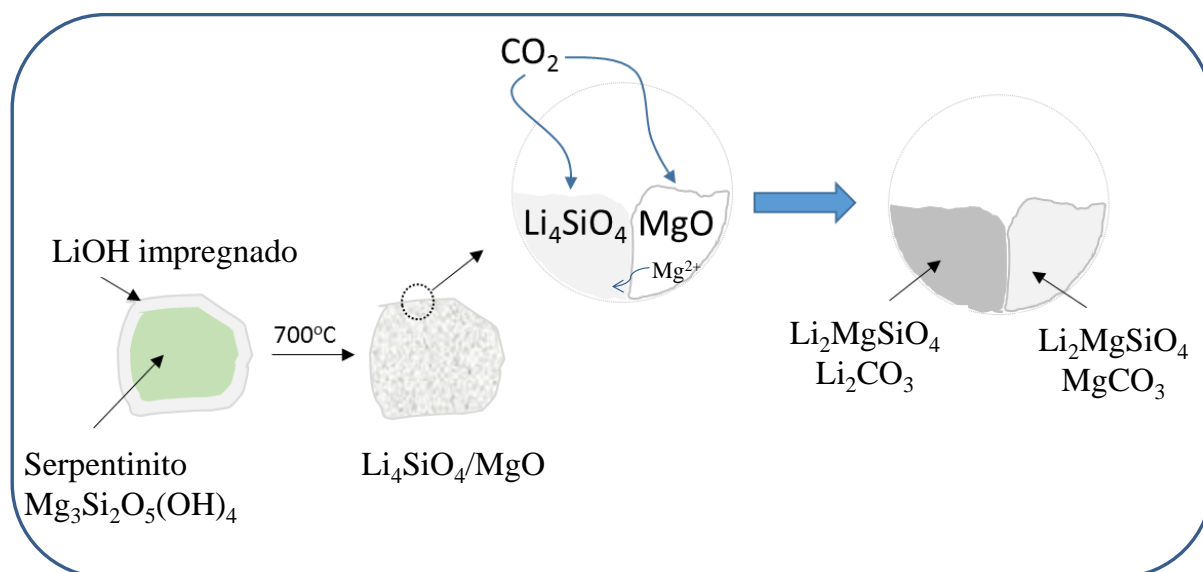


Figura 5.3: Representação esquemática da formação das fases  $Li_4SiO_4$  e  $MgO$  e reação com  $CO_2$

Diante dos ótimos resultados obtidos para o material 20Li<sub>700</sub>, avaliou-se também a capacidade absorptiva dos materiais 20Li<sub>500</sub> e 20Li<sub>900</sub>, afim de se determinar qual dos materiais obtidos a diferentes temperaturas possuía a melhor capacidade de absorção.

A Figura 5.4 contém os resultados da avaliação da capacidade de absorção dos materiais impregnados com 20% em massa de íons lítio e calcinado a diferentes temperaturas (500, 700 e 900 °C). Pode ser observado que o material calcinado a 700°C continuou apresentando a maior capacidade para absorver CO<sub>2</sub>. O sólido 20Li<sub>900</sub> apresentou uma ligeira redução (cerca de 22% em massa). Já o material calcinado a 500°C absorveu apenas cerca de 15% em massa de CO<sub>2</sub>.

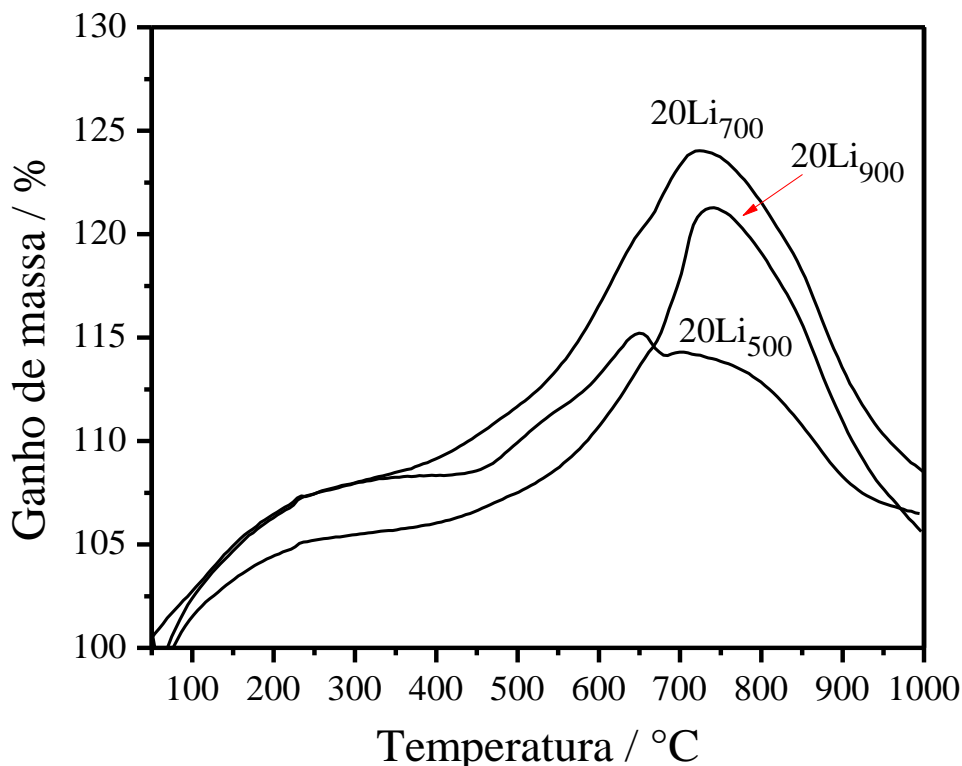


Figura 5.4: Curvas de capacidade de absorção do material impregnado com 20% de lítio e calcinado a diferentes temperaturas.

Tang *et al.* [169] sintetizaram silicatos de lítio usando SiO<sub>2</sub> como fonte de silício. As sínteses foram realizadas a temperaturas de 700, 800 e 900 °C. Os resultados mostraram que a composição das fases e a morfologia das amostras assim preparadas mudam com as diferentes condições de síntese. A 700 °C, todas as amostras apresentam sílica amorfa em sua constituição, e a fase cristalina presente em maior quantidade para a razão Li/Si = 4, é a Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Os resultados também mostraram que o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> puro pode ser sintetizado por calcinação a 800 °C durante 4 h. Na temperatura de 900 °C, o efeito da sinterização é significativo, resultado esse semelhante ao obtido neste trabalho (Figura 3.7) e que pode estar influenciando na capacidade absorviva desse material.

Xiang *et al.* [170] realizaram sínteses em diferentes proporções de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (2:1, 1:1 e 1:2) e diferentes temperaturas (500 a 750 °C). Segundo esse autor, o aumento da temperatura de síntese provocou mudanças na morfologia do material, sinterização e a diminuição da porosidade do material, influenciando assim a

capacidade de captura dos materiais. O material 20Li<sub>500</sub> apresentou o menor ganho de CO<sub>2</sub>, possivelmente pelo fato de ainda haver serpentinito na composição da amostra, visto que nessa temperatura, de acordo com a TG (Figura 3.5), ainda não ocorreu a completa desidroxilação desse material.

Segundo Ortiz *et al.* [97], a capacidade máxima teórica de captura de dióxido de carbono é de um mol de CO<sub>2</sub> para um mol de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Equação 5.1 e isso corresponde a uma capacidade máxima de 36,7% em massa desse gás. A princípio foi avaliada a capacidade absorptiva apenas dos materiais obtidos com teor de 20% em massa de cada metal em relação à massa de serpentinito e calcinadas a 700 °C (20Li<sub>700</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20K<sub>700</sub>). Uma posterior avaliação utilizando diferentes materiais de lítio calcinados em diferentes temperaturas (20Li<sub>500</sub> e 20Li<sub>900</sub>), evidenciou que essa temperatura é a que permite a obtenção dos materiais com melhor capacidade absorptiva. Assim optou-se por trabalhar de forma mais detalhada com a amostra de serpentinito impregnada com lítio calcinada a temperatura de 700 °C, visando aumentar o percentual de CO<sub>2</sub> capturado e compreender como ocorre esse processo.

### 5.2 Síntese e caracterização dos materiais 5Li<sub>700</sub>, 10Li<sub>700</sub> e 30Li<sub>700</sub>

Assim novos sólidos foram preparados variando-se a quantidade de lítio e mantendo-se a temperatura de calcinação a 700 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por DRX, IR e MEV. Estes sólidos foram nomeados de acordo com a quantidade de material impregnado usado (xLi<sub>700</sub>) em que x indica o teor em massa de metal (M) impregnado sobre o serpentinito. O esquema, Figura 5.5, abaixo ilustra o esquema para síntese dos materiais usados nesta etapa do trabalho.

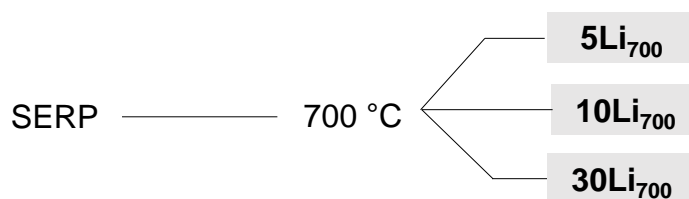
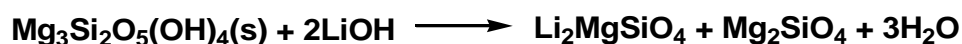


Figura 5.5: Esquema dos materiais produzidos a partir da impregnação com diferentes teores de lítio (5, 10 e 30 %) e tratamento térmico a 700 °C.

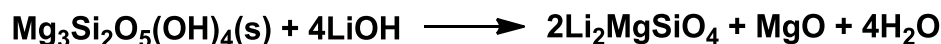
### 5.2.1 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas dos materiais 5Li<sub>700</sub> e 10Li<sub>700</sub> são mostrados na Figura 5.6, para comparação encontra-se também presentes os difratogramas do serpentinito não-calcinado, SERP<sub>700</sub> e 20Li<sub>700</sub>. A impregnação do serpentinito com 5 % de LiOH (razão molar de Li/Si = 1) e tratamento térmico a 700 °C, levou a formação da nova fase Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> (JCPDS 26-633) além de forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (JCPDS 45-946) sugerindo a reação de acordo com a Equação 5.6. Quando o serpentinito foi impregnado com 10 % de LiOH (razão molar de Li/Si = 2), assim como ocorreu com o material 5Li<sub>700</sub>, foi observada a formação das fases Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> e MgO, possivelmente conforme a Equação 5.7. A impregnação de serpentinito com 20 % de LiOH (razão molar de Li/Si = 4), levou a formação das fases Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e a segregação de MgO. O processo pode ter ocorrido de acordo com a Equação 5.8.

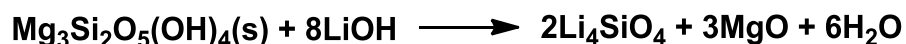
Equação 5.6



Equação 5.7



Equação 5.8



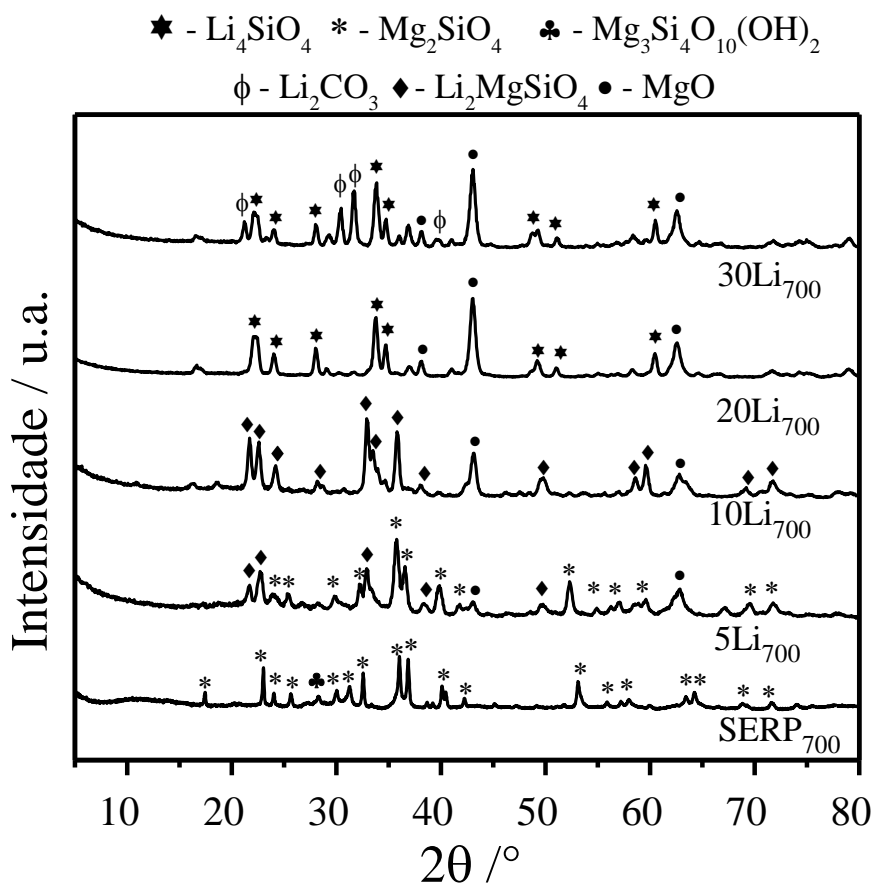


Figura 5.6: Difratogramas de raios X das amostras de serpentinito impregnadas com diferentes porcentagens em massa de lítio e calcinadas a 700 °C.

Pfeiffer *et al.* [92] reagiu LiOH e SiO<sub>2</sub> em diferentes razões molares Li:Si (0,5; 1; 2 e 4) por diferentes métodos reacionais e observou a formação de Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Tang *et al.* [171] ao reagir Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com SiO<sub>2</sub> em diferentes proporções molares Li:Si (0,5; 1; 2 e 4) através de reação no estado sólido em temperaturas entre 700-900 °C, também obtiveram as fases Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Em ambos os autores relatam que baixas razões molares Li:Si favorecem a fase Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e altas razões favorecem a fase Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Os resultados obtidos para os materiais impregnados com 5, 10 e 20% de íons Li<sup>+</sup> estão em concordância com a literatura e confirmam a influência da presença dos íons lítios nos produtos formados.

A Figura 5.7 contém uma representação simplificada do provável processo reacional de intercalação dos íons Li<sup>+</sup> no serpentinito e a discussão sobre tal processo já foi realizada no Capítulo 3 Seção 3.5. Para o material 20Li<sub>700</sub>, a partir da equação de Scherrer, tamanhos médios de cristalitos entre 18 e 14 nm foram estimados para o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + MgO. Quando se utilizou 30% de LiOH, fases semelhantes foram

observadas, quando comparada ao 20 Li<sub>700</sub>, exceto pela presença do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, provavelmente devido a um excesso de LiOH que se expôs ao ar e reagiu com CO<sub>2</sub>.

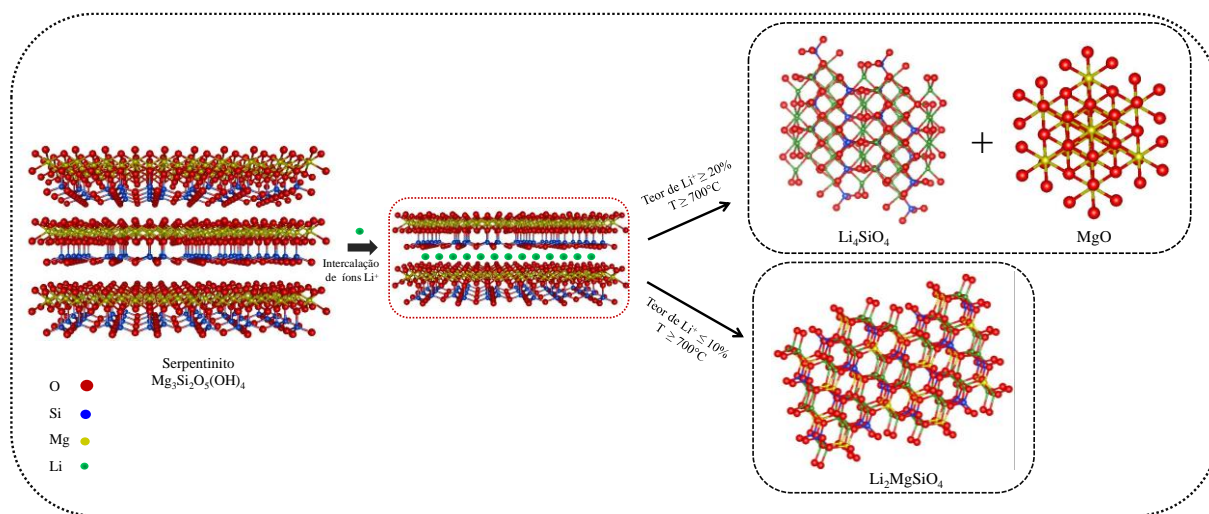


Figura 5.7: Representação da reação do serpentinito (lizardita) reagindo com os íons Li<sup>+</sup> para produzir o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> e MgO.

### 5.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR)

Os espectros de IR do material 20Li<sub>700</sub> e dos materiais obtidos a partir da impregnação do serpentinito com lítio em diferentes quantidades de lítio e calcinados a 700 °C são mostrados na Figura 5.8 e é semelhante aos já observados na Figura 3.6 Capítulo 3. As bandas características da fase Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> podem ser observadas em 1223 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup>, 876 cm<sup>-1</sup> e 743 cm<sup>-1</sup> e aparecem devido ao estiramento da ligação Si-O da sílica tetraédrica, SiO<sub>4</sub>, enquanto que a banda em 530 cm<sup>-1</sup> (flexão) refere-se a ligação Si-O(Li<sup>+</sup>) e em 424 cm<sup>-1</sup> (flexão) da ligação Li-O [120]. As bandas presentes nas regiões entre 1400-1700 cm<sup>-1</sup> e 738 cm<sup>-1</sup> do espectro de IR para as amostras, podem ser atribuídas a presença do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e MgCO<sub>3</sub> [121–123]. As bandas de absorção presentes em 3684 cm<sup>-1</sup> e 3080 cm<sup>-1</sup>, são referentes aos estiramentos -OH, e que estão relacionadas a hidratação destes materiais.

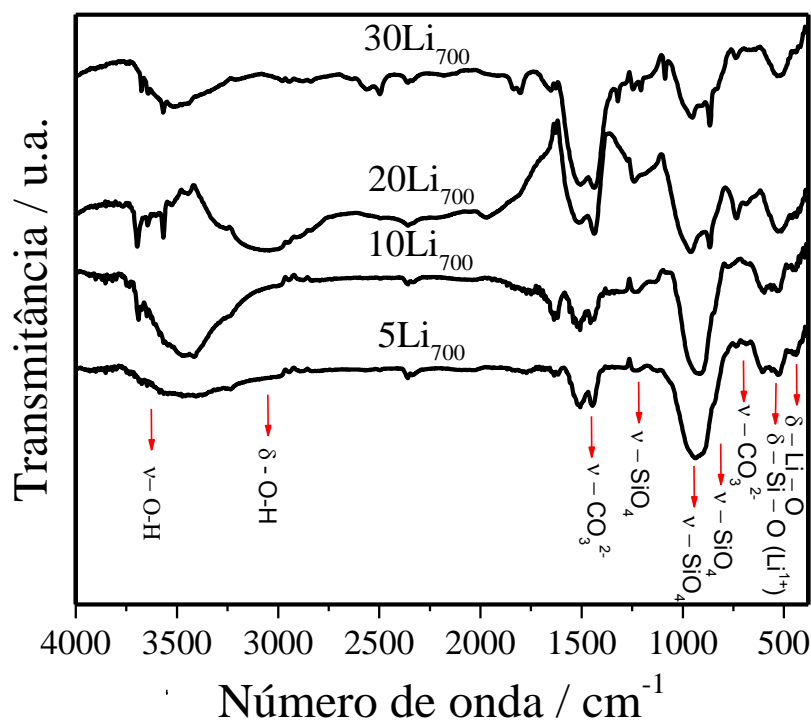


Figura 5.8: Espectros de IR das amostras 5Li<sub>700</sub>, 10Li<sub>700</sub>, 20Li<sub>700</sub> e 30Li<sub>700</sub>.

### 5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os materiais, SERP<sub>700</sub>, 5Li<sub>700</sub>, 10Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>700</sub>, impregnados com lítio foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as morfologias da superfície desses sólidos são apresentadas na Figura 5.9. Os materiais apresentaram partículas densas e irregulares e, em alguns pontos aglomerados com tamanhos de partículas entre 5 e 50 nm. À medida que o teor de Li aumentou para 20 % (Figura 3.7 Capítulo 3), observa-se um aumento do efeito de sinterização nas partículas e uma aparente diminuição da rugosidade nas superfícies dos materiais. Na amostra 20Li<sub>700</sub> foi possível observar também a formação de novas estruturas semelhantes aos cilindros ocos na superfície.

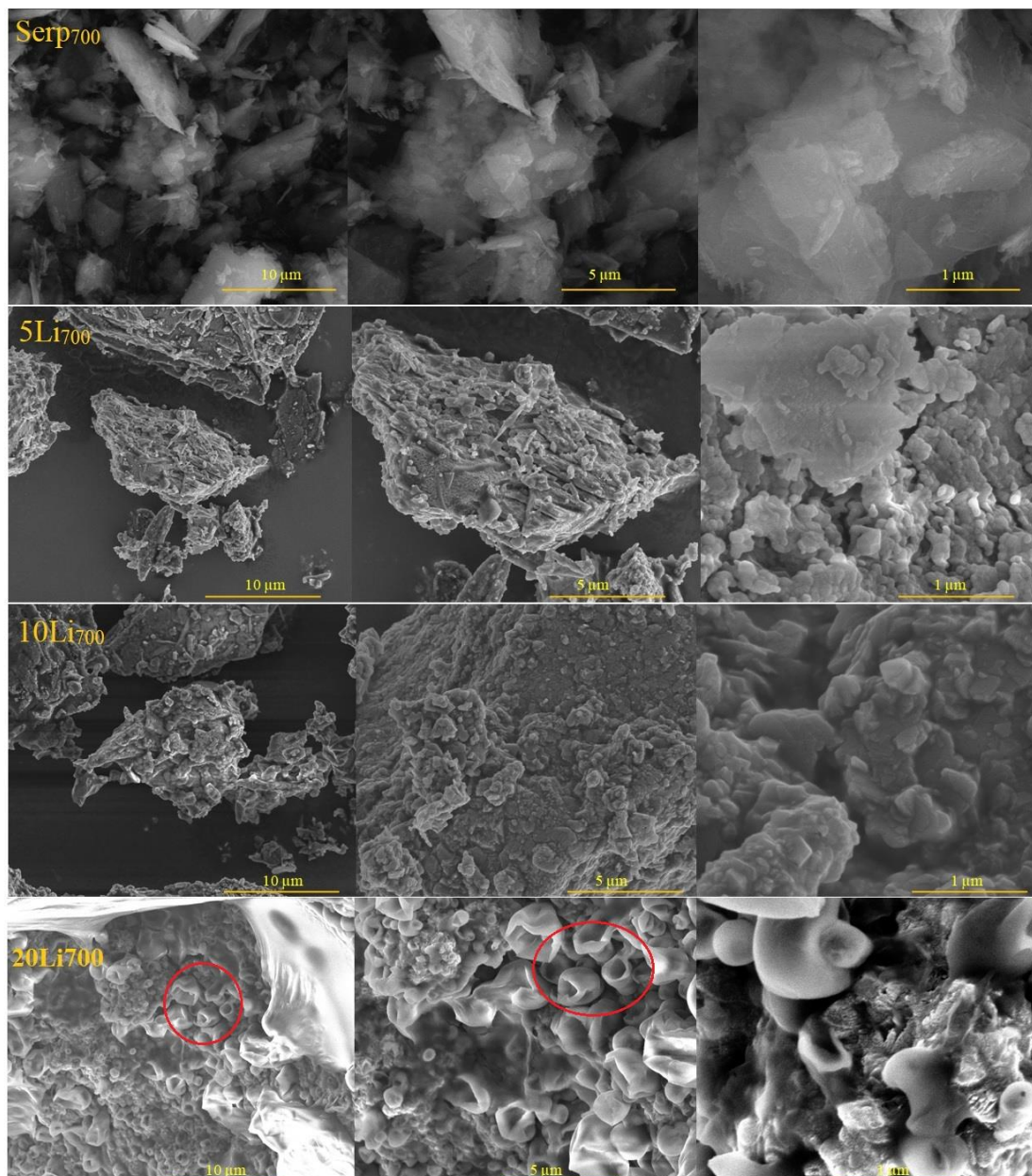


Figura 5.9: Imagens de MEV das amostras SERP<sub>700</sub>, 5Li<sub>700</sub>, 10Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>700</sub>.

#### 5.2.4 Análise de área de superfície pelo método BET

A análise da área de superfície das amostras contendo os íons lítio 5Li<sub>700</sub>, 10Li<sub>700</sub> e 20Li<sub>700</sub> foram de 10; 7 e 2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente, e são semelhantes ao serpentinito puro e ao SERP<sub>700</sub> que possuem área superficial respectiva de 13 e 27 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Essa redução na área superficial dos materiais evidência o processo de sinterização já observado nas imagens obtidas por MEV.



### 5.3 Avaliação da capacidade absorptiva dos materiais SERP<sub>700</sub>, 5Li<sub>700</sub>, 10Li<sub>700</sub> e 30Li<sub>700</sub>,

A Figura 5.10 ilustra os resultados para a determinação da capacidade absorptiva de CO<sub>2</sub> dos materiais impregnados com diferentes teores de lítio calcinados a 700 °C e do serpentinito também calcinado nessa temperatura (SERP<sub>700</sub>). Observou-se que o material SERP<sub>700</sub> absorveu entre 5 e 6% numa faixa de temperatura entre 80 e 250 °C. Essa absorção provavelmente está relacionada a formação de MgCO<sub>3</sub> disponível nessa amostra e indica que a forsterita (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), principal fase produzida por esse material, possui uma baixa capacidade absorptiva de CO<sub>2</sub>.

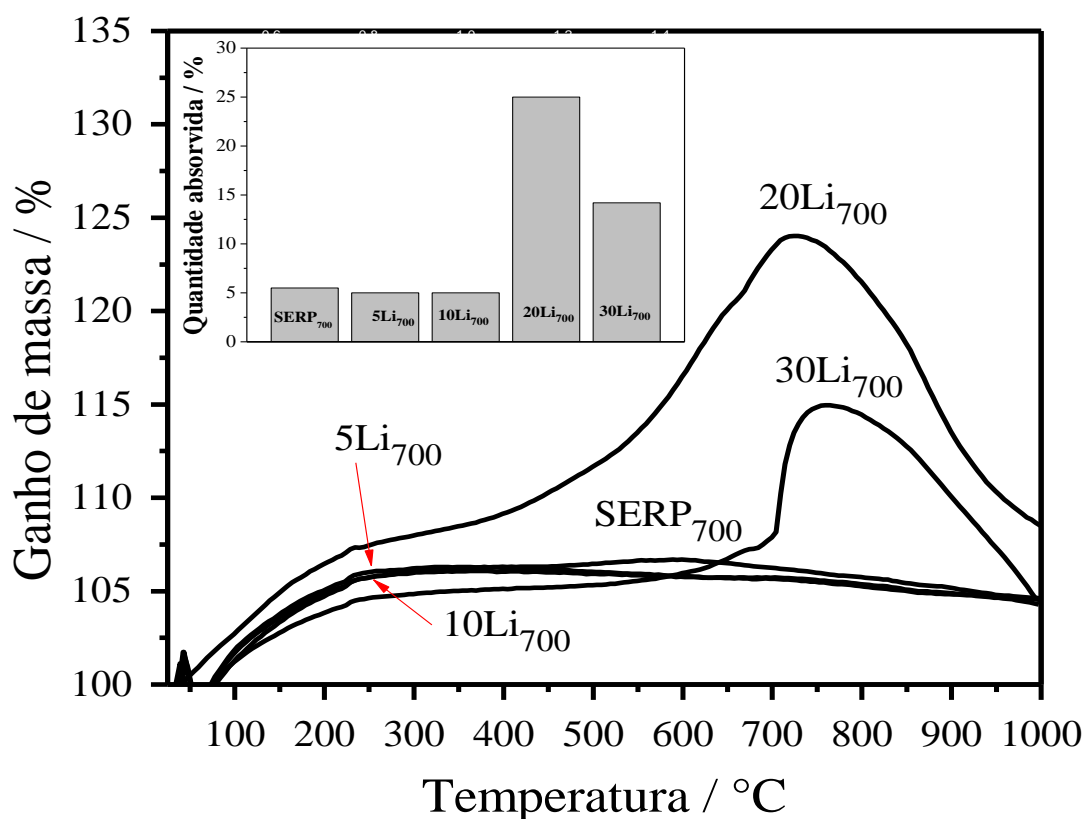


Figura 5.10: Curvas de capacidade de absorção dos materiais 5Li<sub>700</sub>, 10Li<sub>700</sub>, 20Li<sub>700</sub>, 30Li<sub>700</sub>, 20Li<sub>500</sub> e 20Li<sub>900</sub>.

É interessante observar que os materiais 5Li<sub>700</sub> e 10Li<sub>700</sub> possuem uma baixa capacidade absorptiva (aproximadamente 5% para ambos) e semelhante à do serpentinito quando calcinado a 700 C, SER<sub>700</sub>. Esses resultados sugerem que a principal fase produzida por esses materiais, Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>, assim como o Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,

possui baixa capacidade absorptiva. O material 30Li<sub>700</sub> absorveu 14,2% de CO<sub>2</sub>, que é baixo quando comparado com o 20Li<sub>700</sub> que possui um teor de lítio menor em sua composição, porém esse resultado já era esperado, visto que foi observada a presença de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nessa amostra, Figura 5.6, e que pode estar diminuindo a capacidade de absorção de CO<sub>2</sub>.

A literatura reporta diversos estudos relacionados a capacidade do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> para adsorver CO<sub>2</sub>. Bretado *et al.* [172] avaliaram esta fase como catalisador/absorvente de CO<sub>2</sub>. Os resultados mostram que o tamanho das partículas pode influenciar a capacidade de absorção. Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> também foi usado por Amorim *et al.* [89] para captura de CO<sub>2</sub> e foi observado que a reação de carbonatação ocorre na faixa de temperatura de 500-715 °C, com uma absorção de CO<sub>2</sub> de 32% em peso (7,27 mmol de CO<sub>2</sub>/gLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), que está próximo da capacidade teórica máxima para este sólido (36,7% em peso, ou seja, 8,34 mmol de CO<sub>2</sub>/g de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>). As imagens de MEV deste sólido (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) mostra que ele é composto basicamente de aglomerados de partículas granulares, apresentando uma superfície áspera.

### **5.5. Ensaios isotérmicos**

Experimentos não isotérmicos de absorção de CO<sub>2</sub> apresentados na Figura 5.1, indicam que na região abaixo de 400 °C a captura de CO<sub>2</sub> é regida por fenômenos de adsorção, entre a faixa de 400-730 °C é predominante fenômenos de absorção e é nessa região em que se observa o maior ganho de massa, a dessorção ou decomposição ocorre acima de 730 °C. Assim os ensaios a temperatura constante (isotérmico) foram realizados dentro dessa faixa de absorção (400, 500, 600 e 700 °C) para o material 20Li<sub>700</sub>. Os resultados são apresentados na Figura 5.12.

Os resultados obtidos a partir dos ensaios isotérmicos permitem observar que a velocidade da reação aumentou significativamente com o aumento da temperatura. O maior ganho de massa ocorreu a 600 °C, sendo possível na mesma capturar até 35% em peso de CO<sub>2</sub>. A 700 °C o material foi capaz de absorver cerca 23% em massa de CO<sub>2</sub>. A 500 °C o teor em massa de captura foi inferior a 20%. Os baixos valores de absorção obtidos a 400 °C podem estar relacionada a não ocorrência da reação do CO<sub>2</sub> com materiais cerâmicos a baixas temperaturas [89].

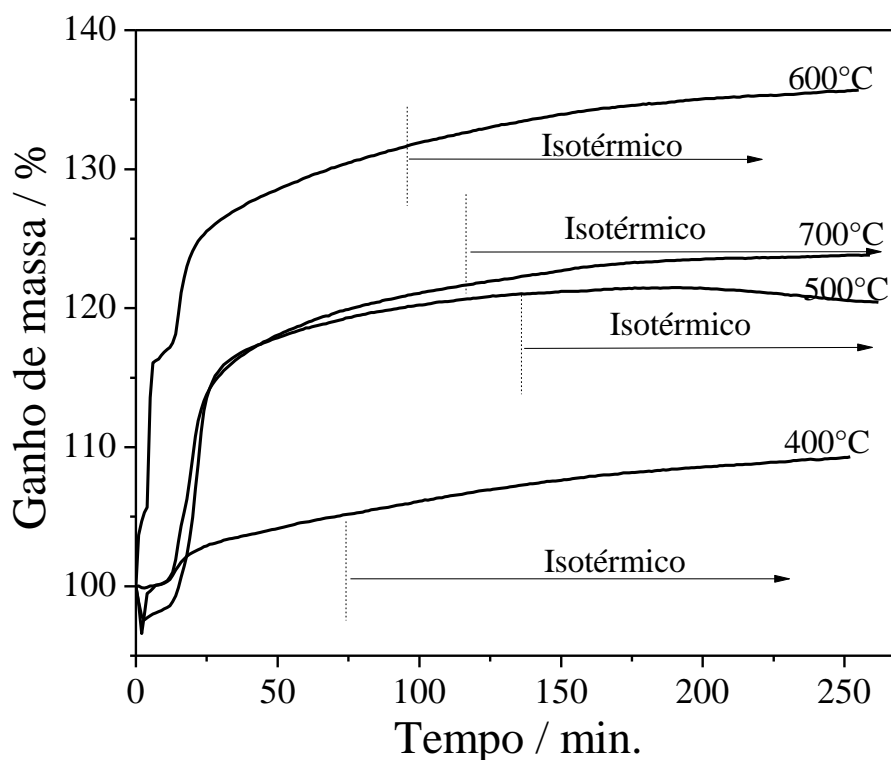


Figura 5.11: Isotermas de absorção de CO<sub>2</sub> do material 20Li<sub>700</sub> a diferentes temperaturas.

Diversos trabalhos na literatura [81,173,174] tem como resultado que o pico máximo de absorção de CO<sub>2</sub>, ocorre a temperaturas maiores que 700 °C e que ao realizarem as respectivas isotermas, os melhores valores de absorção estão próximos dessa temperatura. Porém nesse trabalho, a melhor condição observada ocorreu a 600 °C e isso pode ser atribuído para o material 20Li<sub>700</sub> a presença de impurezas contidas no material presentes no serpentinito. Seggiani *et al.* [175,176] realizaram a mistura de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> com carbonatos de metais alcalinos (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) em diferentes concentrações desses carbonatos. Foi observado que uma mistura de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> com 30% de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou 10% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> desloca o pico de absorção máximo para 580 °C. Ke Wang *et al.* [168,177] sintetizaram Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> dopado com NaF ou K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em diferentes proporções e mostraram ser possível deslocar o pico de absorção máxima para temperaturas inferiores a 500 °C. Segundo os autores dos trabalhos citados, essa diminuição no pico máximo de absorção também pode ser atribuída a uma maior difusão dos íons Li<sup>+</sup> e do CO<sub>2</sub> por conta da diminuição da

temperatura de fusão do Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e a um aumento da área superficial durante o processo.

Nesse trabalho, modelos matemáticos foram utilizados para a avaliação do comportamento na absorção de CO<sub>2</sub> dos materiais obtidos. O modelo matemático duplo exponencial têm sido preferencialmente o mais utilizado na literatura [82,91,173,178,179] para ajustar os dados cinéticos de captura de CO<sub>2</sub> dos compostos de lítio. Porém esse modelo não permite distinguir no tempo quando ocorrerem processos da reação. Assim na tentativa de se conhecer melhor o comportamento cinético do material os dados também foram ajustados utilizando o modelo matemático de Avrami-Erofeev [180,181].

### 5.5.1 Modelo duplo exponencial

O processo de absorção de CO<sub>2</sub> em Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> pode ser estudado usando o modelo de dupla camada [178], que considera o processo de quimisorção de CO<sub>2</sub> na superfície do material seguido do processo de difusão de íons lítio. De acordo com este modelo, a porcentagem em peso de CO<sub>2</sub> absorvido pode ser representada por uma equação duplo-exponencial, Equação 5.9:

$$y = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) + B \quad \text{Equação 5.9}$$

Nessa equação,  $y$  representa a porcentagem em peso de absorção de CO<sub>2</sub>,  $t$  é o tempo,  $k_1$  é o fator exponencial que representa o processo de quimisorção e  $k_2$  é o fator exponencial que representa a reação química controlada por processos difusivos,  $A_1$  e  $A_2$  são as contribuições de cada processo para o processo global de captura de CO<sub>2</sub>.  $B$  é o parâmetro que soma a  $A_1$  e  $A_2$ , no tempo igual a zero, e indica o ponto onde a curva intercepta o eixo  $y$  [89]. Os dados experimentais isotérmicos obtidos nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C, Figura 5.12, foram ajustados usando o modelo duplo exponencial.

Os parâmetros são mostrados na Tabela 5.1 e conforme esperado, as constantes da taxa  $k_1$  e  $k_2$  aumentam com a temperatura. A constante de taxa  $k_1$  está relacionada à reação de CO<sub>2</sub> com Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> que produzem os sólidos Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> na superfície. Neste mesmo processo, os núcleos Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> crescem para produzir uma primeira camada sobre o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e, uma vez que esses sítios ativos são formados, os núcleos Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crescem para formar outro invólucro sobre o Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>.

**CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS COMO  
ABSORVENTES PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

A constante de taxa  $k_1$  é regida pela formação e crescimento desses produtos. O processo de difusão ocorre quando  $\text{Li}^+$  e  $\text{O}^{2-}$  têm que se difundir através da dupla camada para reagir com o  $\text{CO}_2$  externo e as moléculas de  $\text{CO}_2$  também devem difundir para reagir internamente com  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . À medida que a espessura dupla camada aumenta, impede o processo de difusão e a reação ocorre sob o controle de difusão.

Tabela 5.1: Parâmetros cinéticos para o modelo duplo exponencial.

Temperatura (°C)	A <sub>1</sub>	k <sub>1</sub> (s <sup>-1</sup> )	A <sub>2</sub>	k <sub>2</sub> (s <sup>-1</sup> )	B
400	-11,16	0,006166	43,33	0,00008127	30,80
500	-10,45	0,03437	-4,363	0,003828	29,57
600	-15,25	0,01008	25,85	0,0001733	12,09
700	-12,95	0,01394	3,718	0,0002809	20,75

Embora este modelo seja o mais utilizado na literatura para esse sistema, não é possível por esse distinguir o tempo de reação quando se inicia cada processo. Além disso, como pode ser visto na Tabela 5.2, os erros residuais para esses dados experimentais são altos. Assim, o mecanismo de absorção de  $\text{CO}_2$  é pouco explicado usando o modelo exponencial. Visando então um estudo mais detalhado desses processos, foi proposto neste trabalho e de forma inédita na literatura, a utilização do modelo de Avrami-Erofeev para compreender o mecanismo de absorção de  $\text{CO}_2$  pelo  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Tabela 5.2: Erros residuais obtidos para os modelos de dupla camada e Avrami-Erofeev após o tratamento dos dados isotérmicos.

Temperature (°C)	Erro Residual		
	Modelo duplo exponencial	Modelo de Avrami-Erofeev	
		1° Estágio	2° Estágio
400	0,5341	0,09397	0,3903
500	0,1104	0,1041	0,05806
600	0,4235	0,3619	0,1029
700	1,888	0,3474	0,07899

### 5.5.2 Modelo de Avrami-Erofeev

O modelo Avrami-Erofeev descreve o mecanismo de reação considerando a formação e o crescimento de núcleos ativos na superfície do material [182]. É classificado como um modelo acelerado, no qual o processo é descrito por um desenvolvimento rápido do núcleo em toda a extensão da superfície do cristal, dependendo da sua geometria. Após este período de indução, a curva atinge a velocidade mais alta no ponto de inflexão e a taxa de reação se torna governada pelo processo de difusão, uma vez que a reação requer transporte de material na camada do produto. Para este caso, as constantes de taxa são reduzidas à medida que a espessura do produto é aumentada [180,181].

O modelo de reação,  $f(\alpha)$ , proposto por Avrami-Erofeev [180,181], é representado pela Equação 5.10, onde  $\alpha$  é o grau de conversão e  $n$  o parâmetro cinético que anuncia sobre o mecanismo de reação. Para  $n > 1$ , a reação é controlada por um estágio de reação rápida de formação e crescimento de núcleos ativos e, para  $n < 1$ , a reação é controlada pelo processo de difusão [180–182].

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{\frac{(n-1)}{n}} \quad \text{Equação 5.10}$$

O tratamento linear de dados experimentais obtidos isotermicamente para reações gás-sólido pelo modelo de Avrami-Erofeev é dado pela Equação 5.11.

$$\ln(- \ln(1 - \alpha)) = \ln k + n \ln t \quad \text{Equação 5.11}$$

Os mesmos dados experimentais, ajustados pelo modelo de Avrami-Erofeev são mostrados na Figura 5.13. Claramente foi observado dois estágios: (1) relacionado à reação superficial com CO<sub>2</sub> para formar uma camada de carbonato e (2) onde a difusão de íons Li<sup>+</sup> passa a controlar a reação. Os valores de  $n$  entre 4-5 indicam a formação de núcleos de carbonatos na superfície. Por outro lado, no estágio 2, os valores de  $n$  entre 0,6-0,9 sugerem um processo típico controlado por difusão

[178,180,181]. A Figura 5.14 mostra esquematicamente esses dois estágios possíveis para o material Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>:

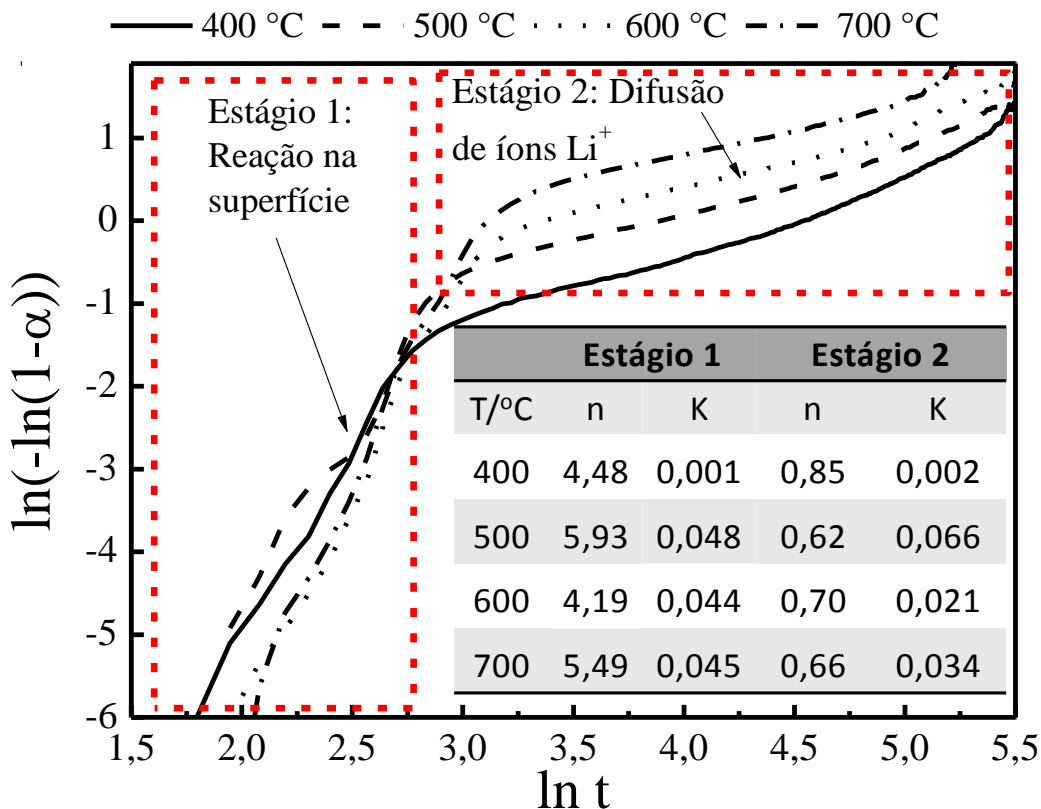


Figura 5.12: Linearização dos dados cinéticos de absorção de CO<sub>2</sub> com o modelo de Avrami-Erofeev.

No Estágio 1, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> reage com CO<sub>2</sub> para formar uma camada externa de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e uma camada intermediária formada principalmente por Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>. No estágio 2, a reação depende de dois processos de difusão para reagir com o CO<sub>2</sub> (difusão de íons lítio para a superfície e a difusão dos íons Mg<sup>2+</sup> para reagir com Li:Si para formar Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>). Os cálculos de energia de ativação (E<sub>a</sub>) mostraram valores de 7,3x10<sup>4</sup> Jmol<sup>-1</sup> para o Estágio 1 (reação superficial) e 1,0 x10<sup>5</sup> Jmol<sup>-1</sup> para o Estágio 2 (difusão de íons Li<sup>+</sup>). A E<sub>a</sub> para o estágio 1 foi superior ao encontrado na literatura (2,71x10<sup>4</sup> J mol<sup>-1</sup>) [178], provavelmente devido à participação das espécies Mg<sup>2+</sup> no processo. Estes resultados indicam que o estágio rápido ocorre com a energia de uma ordem de grandeza menor que o segundo processo. Valores semelhantes foram encontrados na literatura [89,91,178].

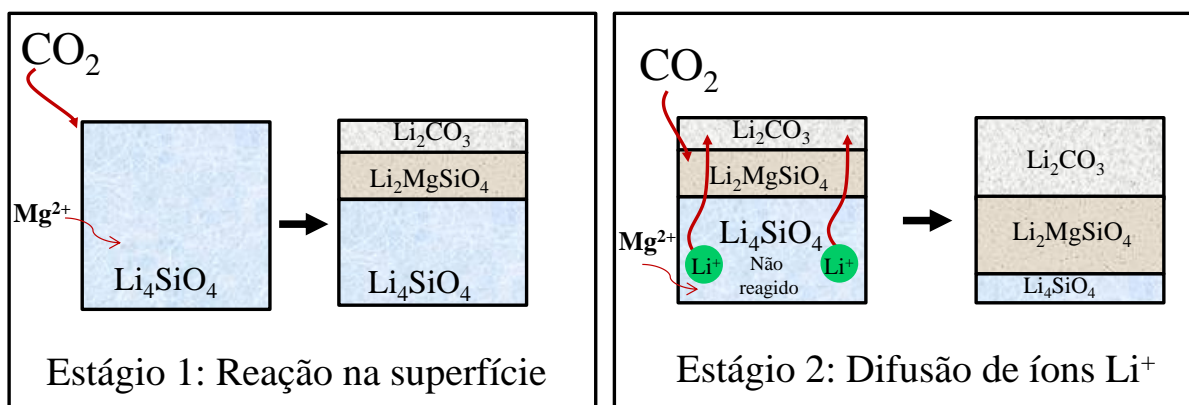


Figura 5.13: Representação esquemática do estágio 1 (reação superficial com o CO<sub>2</sub>) e estágio 2 (difusão de íons Li<sup>+</sup> para reagir com o CO<sub>2</sub>).

O modelo Avrami-Erofeev tem uma vantagem em relação a outros modelos, por exemplo, o modelo duplo-exponencial, por descrever melhor os dados experimentais com menor erro residual [178]. Além disso, a partir deste modelo é possível determinar a absorção total de CO<sub>2</sub> na superfície Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e que a reação ocorre de fato através de um processo em duas etapas, sendo também possível determinar o período de tempo em que ocorrem esses estágios. Esses resultados ainda podem ser melhorados usando redes neurais, que assumem o processo como uma combinação de mecanismos representados por modelos cinéticos-isotérmicos [183–185].

### 5.6 Avaliação da reversibilidade das reações de absorção/dessorção

O ortossilicato (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) tem se mostrado um promissor material [82] para a captura de CO<sub>2</sub> principalmente por apresentar uma alta capacidade absorviva (valor teórico de 36,7%) numa faixa de temperatura entre 400-720 °C e possibilidade de uso durante ciclos de absorção-dessorção [89]. Porém o alto custo para sua obtenção é um desafio para sua aplicação em grande escala. Assim a utilização de resíduos de baixo custo como os resíduos agrícolas, da indústria ou da mineração podem ser um potencial alternativa para superar esse desafio.

A reversibilidade no processo de captura de CO<sub>2</sub> é um importante aspecto a ser considerado para um bom capturador [186]. O absorvente 20Li<sub>700</sub> foi submetido a 04 (quatro) ciclos de absorção/dessorção. Cada ciclo era realizado em duas etapas. Na primeira etapa o material era exposto a atmosfera de CO<sub>2</sub> a 900 °C. Após o



processo de absorção dava-se início a segunda etapa, nela o material era esfriado em atmosfera de argônio a 700 °C por 3 hs

Os resultados obtidos encontram-se na Figura 5.15 e pode-se observar uma absorção de CO<sub>2</sub> de 24% no 1º ciclo. Após a regeneração, a absorção de CO<sub>2</sub> diminuiu para 20% no 2º ciclo. A absorção de CO<sub>2</sub> diminuiu ligeiramente até 19 e 18% no 3º e 4º ciclos, respectivamente. A pequena redução da capacidade de absorção no 3º ciclo pode também ser atribuída a decomposição do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> e a sinterização do material, que ocorre após a exposição do sólido a altas temperaturas durante um longo tempo [89]. Estes resultados tornam evidentes a estabilidade deste sólido frente a múltiplos ciclos de absorção/dessorção.

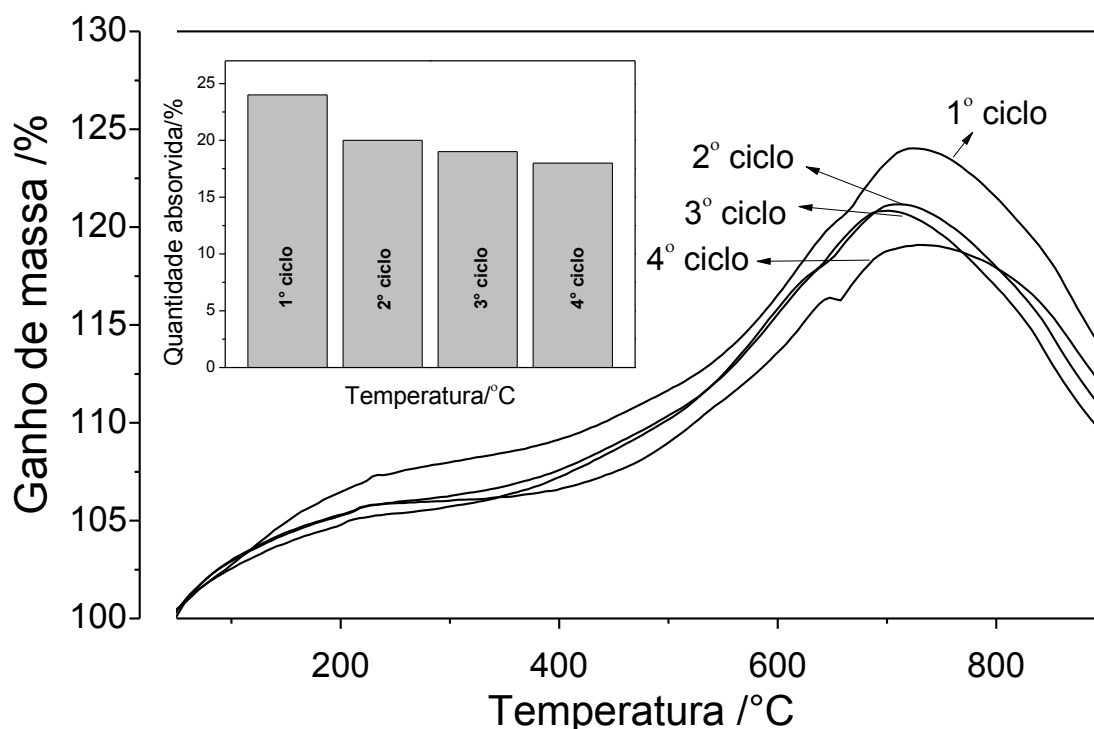


Figura 5. 14: Reação programada por temperatura com CO<sub>2</sub> de 20Li<sub>700</sub> em ciclos consecutivos de absorção/dessorção.

A Figura 5.16 contém os DRX das amostras após cada ciclo de absorção de CO<sub>2</sub>. Após cada uso é observada a presença de picos em 2θ típicos das fases cristalinas de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>, produtos do processo da captura de CO<sub>2</sub> e também MgCO<sub>3</sub>. Porém não foi observada a presença do Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, sugerindo que essa fase,

provavelmente, está sendo regenerado na etapa de pré-tratamento da amostra, ou seja, depois da ativação do material em atmosfera de argônio (fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>) a 700 °C por 3 horas, isso porque todo o processo de absorção/dessorção é realizado em atmosfera de CO<sub>2</sub>.

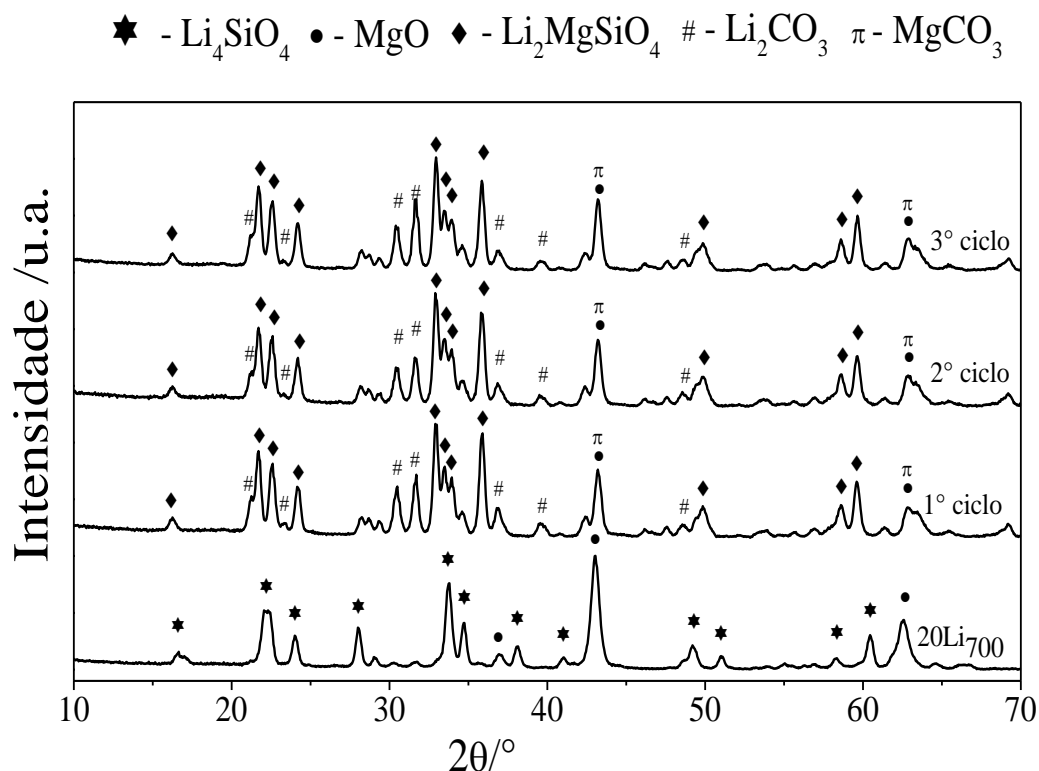


Figura 5.15: Difratogramas de raios X do material 20Li<sub>700</sub> em após o 1º, 2º e 3º ciclo de absorção/dessorção.

A Tabela 5.3 contém a capacidade absorptiva e a melhor temperatura de absorção de diferentes materiais, contendo a fase Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, obtidos a partir de diferentes fontes de SiO<sub>2</sub>. De acordo com os resultados apresentados o Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> obtido a partir do serpentinito é o que possui os melhores resultados de capacidade absorptiva e a menor temperatura para se alcançar esses valores quando comparado aos demais materiais. Assim o serpentinito é uma nova e potencial fonte de SiO<sub>2</sub> a ser utilizada como matéria-prima alternativa e de baixo custo para a obtenção de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>.

*CAPÍTULO 5: APLICAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS COMO  
ABSORVENTES PARA A CAPTURA DE CO<sub>2</sub>*

Tabela 5. 3: Capacidade absorptiva ( $C_{abs}$ ), melhor temperatura de absorção ( $T_{abs}$ ) e ciclos de reuso para diferentes materiais, contendo a fase  $Li_4SiO_4$ , obtido a partir de diferentes fontes de silício.

<b>Fonte de silício</b>	<b><math>C_{abs}</math>(mg CO<sub>2</sub>/g material)</b>	<b><math>T_{abs}</math> (°C)</b>	<b>Ciclos</b>	<b>Ref.</b>
<b>Serpentinito</b>	35,4	600	4	-
<b>SiO<sub>2</sub>(Comercial)</b>	30,0	500	-	[99]
<b>Cinzas de cascas de arroz</b>	30,5	680	15	[100]
<b>Caolin</b>	33,8	700	10	[101]
<b>Diatomita</b>	34,0	620	10	[187]

## CONCLUSÕES

Nesse trabalho uma fina fração de serpentinito, resultante da extração dessa rocha, foi impregnada com diferentes teores de íons  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$ , e tratados termicamente a diferentes temperaturas levou a formação de novas fases com propriedades básicas.

A impregnação de serpentinito com íons lítio, de acordo com o DRX, levou a formação das novas fases  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ , e  $\text{MgO}$  e com íons sódio foram formadas as fases  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  e  $\text{MgO}$ . Foi possível observar, por medidas TG e DRX, que a presença destes íons influenciou na diminuição da temperatura de desidroxilação do serpentinito. As análises por infravermelho (IR) para os materiais impregnados permitiram também inferir a formação dos respectivos carbonatos de lítio e sódio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Foi possível observar, por imagens de MEV, quando comparado ao serpentinito puro calcinado, que os íons lítio e sódio modificam a textura dos produtos formados, sugerindo que houve sinterização dos mesmos, o que pode ser relacionado com a diminuição de área superficial observada por BET quando comparados ao serpentinito puro.

Os materiais contendo lítio e sódio foram ativos como catalisadores heterogêneos básicos em reações de transesterificação do óleo de soja. Rendimentos maiores que 90% foram obtidos utilizando o material  $20\text{Na}_{700}$  como catalisador nas seguintes condições: 5% do catalisador, razão molar óleo:alcool 1:9,  $100^\circ\text{C}$  e 3 horas de reação.

Testes de reuso mostraram que esse catalisador pode ser utilizado por vários ciclos, porém estudos mais detalhados sobre o mecanismo de desativação e processos de reativação devem ser realizados. Os ensaios para a contribuição homogênea/heterogênea do catalisador mostraram que o mesmo atua principalmente de forma heterogênea.

As propriedades básicas da fase  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  foram observadas por reações de dessorção a temperatura programada (TPD-MS) utilizando  $\text{CO}_2$ . O sítio catalítico é discutido em função do íon  $\text{Na}^{1+}$  que interage com uma unidade  $\text{Si}_2\text{O}_7$  para formar a espécie básica  $\text{Si-O-Na}^+$ .

Os estudos de captura de  $\text{CO}_2$ , mostraram que os materiais obtidos pela impregnação de serpentinito com íons lítio, sódio ou potássio e tratados termicamente

a 700°C, 20Li<sub>700</sub>, 20Na<sub>700</sub> e 20K<sub>700</sub>, respectivamente, possuem capacitiva de absorção para essa molécula. Os maiores valores de absorção foram obtidos para o material 20Li<sub>700</sub>. A variação do teor de lítio e da temperatura de calcinação desses materiais não aumentou a capacidade de absorção dos mesmos quando comparados com o sólido 20Li<sub>700</sub>.

O sólido manteve-se estável por múltiplos ciclos de absorção/decomposição, e a diminuição da capacidade máxima de absorção só foi observada no último ciclo. A fase Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> obtida a partir do serpentinito impregnação do serpentinito com LiOH apresentou os melhores resultados de absorção de CO<sub>2</sub> quando comparada com outras fontes de SiO<sub>2</sub>.

A variação da temperatura na cinética de absorção (estudo isotérmico) do material 20Li<sub>700</sub> provocou, de forma geral, um rápido aumento da quantidade de CO<sub>2</sub> absorvido. Na temperatura de absorção de 600 °C, a quantidade de CO<sub>2</sub> capturada no equilíbrio foi de aproximadamente 35 %, um valor muito próximo da capacidade máxima teórica, 36,7%.

Os dados cinéticos foram ajustados utilizando dois modelos matemáticos: o modelo duplo exponencial e o modelo de Avrami-Erofeev. O modelo Avrami-Erofeev foi o que descreveu melhor o processo (em dois estágios) de captura de CO<sub>2</sub> e com um menor erro residual quando comparado ao modelo duplo exponencial, sendo também possível determinar o intervalo de tempo em que ocorrem esses estágios.

Os resultados obtidos mostram que o serpentinito, um rejeito da indústria de mineração, pode ser modificado e potencialmente utilizado como catalisador heterogêneo básico, para a síntese de biodiesel e sólido para a captura de CO<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] OYANAGI, R. et al. Mechanisms of Serpentinization Utilizing Olivine–Plagioclase–H<sub>2</sub>O System under Hydrothermal Conditions. **Procedia Earth and Planetary Science**, v. 17, p. 686-689, 2017.
- [2] VIDAL, T. P. et al. Gênese de solos derivados de rochas ultramáficas serpentinizadas no sudoeste de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 30, p. 523-541, 2006.
- [3] GUILLOT. S. et al. Tectonic significance of serpentinites. **Tectonophysics**, v. 646, p. 1-19, 2015.
- [4] AUZENDE, A. L. et al. Serpentinites in an Alpine convergent setting: Effects of metamorphic grade and deformation on microstructures. **European Journal of Mineralogy**, v. 18, p. 21-33, 2006.
- [5] TRITTSCHACK, R. et al. The lizardite phase transformation followed by in situ high-temperature Raman and FTIR spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 97 p. 1965-1976, 2012.
- [6] DLUGOGORSKI, B. Z. et al. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 353-367, 2014.
- [7] BALLOTIN, F.C. et al. K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>: A novel K<sup>+</sup>-trapped biodiesel heterogeneous catalyst produced from serpentinite Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 422, p. 258-265, 2016.
- [8] EVANS, B.W. et al. Serpentine: What? Why? Where?. **Elements**, v. 9, p. 99, 2013.
- [9] RESOLUTION, H. et al. Microstructure of chrysotile and antigorite by high-resolution electron microscopy. **Canadian Mineralogist**, v. 17, p. 679–691, 1979.
- [10] MOSSMAN, B. et al. Asbestos: scientific developments and implications for public policy. **Science**, v. 247, p. 294-301, 1990.
- [11] DEMICHELIS, R. et al. Serpentine polymorphism: a quantitative insight from first-principles calculations. **CrystEngComm**, v. 18, p. 4412-4419, 2016.
- [12] TEIR, S. et al. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO<sub>2</sub>. **International Journal of Mineral Processing**, v. 85, p. 1-15, 2007.
- [13] PARK, A.H.A. et al. CO<sub>2</sub> mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. **Chemical Engineering Science**, v. 25, p. 5241-5247, 2004.
- [14] ALVES, N. et al. Potencial uso de serpentinito no armazenamento mineral do CO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 36, p. 773-777, 2013.
- [15] TEIXEIRA, A.P.C. et al. Use of chrysotile to produce highly dispersed K-doped MgO catalyst for biodiesel synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 104-110, 2013.
- [16] LEWIS, R. et al. Wear of stone used to manufacture axes in the Neolithic settlement at Makriyalos in Northern Greece. **Wear**, v. 267, p. 1325-1332, 2009.

- [17] PEREIRA, D. et al. Study on Serpentinites and the consequence of the Misuse of Natural Stone in Buildings for Construction. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, p. 1563-1567, 2013.
- [18] PRATES, F.B.S. et al. Acúmulo de nutrientes e produtividade de crambe em função da fertilização com torta de mamona e serpentinito. **Ciência Rural**. v. 44 p. 810-816, 2014.
- [19] MPOURAS, T. et al. Investigation of hexavalent chromium sorption in serpentine sediments. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 197, p. 29-38, 2017.
- [20] MOMČILOVIĆ, M.Z. et al. Morpho-structural, adsorption and electrochemical characteristics of serpentinite. **Separation and Purification Technology**. v. 163 , v. 72-78, 2016.
- [21] TAUBERT, L. Hydrochloric attack of serpentinites :  $Mg^{2+}$  leaching from serpentinites. **Magnesium Research**, v. 13, p. 167-173, 2000.
- [22] TEIR, S. et al. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied Energy**, v. 86, p. 214-218, 2009.
- [23] DOYLE, A.M. et al. High purity FAU-type zeolite catalysts from shale rock for biodiesel production. **Fuel**, v. 199, p. 394-402, 2017.
- [24] CORREIA, L.M. et al. Calcium/chitosan spheres as catalyst for biodiesel production. **Polymer International**, v. 64, p. 242-249, 2015.
- [25] DAI, M.Y. et al. Solid-base catalysts for biodiesel production by using silica in agricultural wastes and lithium carbonate. **Advanced Powder Technology**. v. 27, p. 2432-2438, 2016.
- [26] WANG, J. et al. Sustainable biodiesel production via transesterification by using recyclable  $Ca_2MgSi_2O_7$ . **Catalyst Fuel**. v. 196, p. 306–313, 2017.
- [27] YANG, H. et al. Structural change associated with the incommensurate-normal phase transition in akermanite,  $Ca_2MgSi_2O_7$  , at high pressure. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 24, p. 510-519, 1997.
- [28] Buasri, A. et al. The Application of Calcium Oxide and Magnesium Oxide from Natural Dolomitic Rock for Biodiesel Synthesis. **Energy Procedia**, v. 79, p. 562-566, 2015.
- [29] ATADASHI, I.M. et al. Biodiesel separation and purification: A review. **Renewable Energy**, v. 36, p. 437-443, 2011.
- [30] OLIVEIRA, F.C. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 75, p. 168-179, 2016.
- [31] SUAREZ, P.A.Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica, **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.
- [32] SCHWAB, A.W. et al. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, p.1372-1378, 1987.
- [33] SHIN, H. Y. et al. Transesterification of used vegetable oils with a Cs-doped heteropolyacid catalyst in supercritical methanol. **Fuel**, v. 96, p. 572-578, 2012.

- [34] NETO, P.R.C. et al. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, p. 531-537, 2000.
- [35] DEMIRBAŞ, A. et al. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 43, p. 2349-2356, 2002.
- [36] MARCHETTI, J.M. et al. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 11, p. 1300–1311, 2007.
- [37] CANAKCI, M. J.; VAN GERPEN. Biodiesel Production Via Acid Catalysis, Trans. **American Society of Agricultural Engineers**, v. 42, p.1203-1210, 1999.
- [38] MENEGHETTI, S.M.P. et al. A reação de transesterificação: algumas aplicações e obtenção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 63-73, 2013.
- [39] MOFIJUR, M. et al. A study on the effects of promising edible and non-edible biodiesel feedstocks on engine performance and emissions production: A comparative evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 391-404, 2013.
- [40] ATABANI, A.E. et al. Investigation of physical and chemical properties of potential edible and non-edible feedstocks for biodiesel production, a comparative analysis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 749-755, 2013.
- [41] JOSE, S. et al. Regional, Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 63, p. 1374-1380, 1986.
- [42] ANTOLÍN, G. et al. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology**, v. 83, p. 111-114, 2002.
- [43] FOIDL, N. et al. *Jatropha curcas L.* as a source for the production of biofuel in Nicaragua, **Bioresource Technology**, v. 58, p. 77–82, 1996.
- [44] LIMA, J.R.O. et al. Biodiesel de babaçu (*Orbignya sp.*) obtido por via etanólica, **Química Nova**, v. 30, p. 600–603, 2007.
- [45] FUKUDA, H. et al. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, p. 405-416, 2001.
- [46] SCRAGG, A. H. et al. The use of a fuel containing *Chlorella vulgaris* in a diesel engine. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 33, p. 884-889, 2003.
- [47] GOODRUM, J. W. et al. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with fuel oil. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, p. 249-256, 2003.
- [48] HELWANI, Z. et al. Conversion of *Jatropha curcas* oil into biodiesel using re-crystallized hydrotalcite. **Energy Conversion and Management**, v. 73, p. 128-134, 2013.
- [49] MEHER, L.C. et al. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 10, p. 248-268, 2006.
- [50] CORMA, A. et al. Lewis and Brønsted basic active sites on solid catalysts and their role in the synthesis of monoglycerides. **Journal of Catalysis**, v. 234, p. 340-347, 2005.



- [51] YANG, Z.; XIE, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. **Fuel Processing Technology**, v 88, p. 631-638, 2007.
- [52] MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1–15, 1999.
- [53] SRILATHA, K. et al. Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 365, p. 28-33, 2009.
- [54] HELWANI, Z. *et al.* Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, p. 1-10, 2009.
- [55] XIE, W.; HUANG, X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. **Catalysis Letters**. v. 107, p. 53–59, 2006.
- [56] XIE, W. YANG, Z. Ba-ZnO. Catalysts for soybean oil transesterification. **Catalysis Letters**, v. 117, p. 159-165, 2007.
- [57] LAM, M.K. et al. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 500–518, 2010.
- [58] SANTOS, E.M. et al. New heterogeneous catalyst for the esterification of fatty acid produced by surface aromatization/sulfonation of oilseed cake. **Fuel**, v. 150, p. 408-414, 2015.
- [59] BAZARGAN, A. .et al. A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production. **Fuel**, v. 150, p. 519-525, 2015.
- [60] LIU, Q. et al. The effect of lanthanum doping on activity of Zn-Al spinel for transesterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 210–217, 2013.
- [61] VIDAL-TORRADO, P. et al. Evolução geoquímica e mineralógica em perfis de alteração sobre rochas serpentinizadas no sudoeste de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 1069-1083, 2007.
- [62] MATH, M.C. et al. Technologies for biodiesel production from used cooking oil - A review. **Energy for Sustainable Development**, v. 14, p. 339-345, 2010.
- [63] LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. **Catalysis Communications**. v. 8, p. 1107-1111, 2007.
- [64] RAHMAN, F.A.M. et al. Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 71, p. 112-126, 2017.
- [65] BEZERRA, D. P. **Captura de CO<sub>2</sub> - Estudo do equilíbrio de adsorção por técnica gravimétrica com adsorventes comerciais e modificados**. 2010. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.
- [66] BIBBIANI, C. et al. Biomass as Sustainable Energy for Greenhouses Heating in Italy. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**. v. 8, p. 637–645, 2016.
- [67] ESSENHIGH, R.H. Potential Dependence of Global Warming on the Residence Time (RT) in the Atmosphere of Anthropogenically Sourced Carbon Dioxide. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 2773-2784, 2009.

- [68] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Key CO<sub>2</sub> Emission Trends (2016). Disponível em <<http://www.iea.org/statistics/topics/CO2emissions/>>. Acessado em setembro de 2017.
- [69] GLOBAL CLIMATE CHANGE. Vital signs of the planet. Disponível em . <<https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>>. Acessado em setembro de 2017.
- [70] SONGOLZADEH, M. et al. Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 34, 2014.
- [71] GAO, T. et al. Evolution and projection of CO<sub>2</sub> emissions for China's cement industry from 1980 to 2020. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, p. 522-537, 2017.
- [72] OLAJIRE, A.A. CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. **Energy**, v. 35, p. 2610-2628, 2010.
- [73] MONDAL, M.K. et al. Progress and trends in CO<sub>2</sub> capture/separation technologies: A review. **Energy**, v. 46, p. 431-441, 2012.
- [74] YANG, H. et al. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 14-27, 2008.
- [75] BEN-MANSOUR, R. et al. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. **Applied Energy**, v. 161, p. 225-255, 2016.
- [76] SONGOLZADEH, M. et al. Carbon Dioxide Capture and Storage : A General Review on Adsorbents. **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering** , v. 6, p. 900–907, 2012.
- [77] GONZÁLEZ, A.S. et al. Sustainable biomass-based carbon adsorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 230, p. 456-465, 2013.
- [78] GIRIMONTE, R. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> on a confined fluidized bed of pelletized 13X zeolite. **Powder Technology**, v. 311, p. 9-17, 2017.
- [79] JIAO, W. Gas separation performance of supported carbon molecular sieve membranes based on soluble polybenzimidazole. **Journal of Membrane Science**, v. 533, p. 1-10, 2017.
- [80] FAUTH, D.J. et al. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO<sub>2</sub> capture. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1503-1521, 2005.
- [81] KIM, H. et al. Facile synthesis of macroporous Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> with remarkably enhanced CO<sub>2</sub> adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 132-137, 2015.
- [82] WANG, K. et al. Development of metallic element-stabilized Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents for cyclic CO<sub>2</sub> capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 4224-4232, 2017.
- [83] SEGGIANI, M. et al. CO<sub>2</sub> sorption/desorption performance study on K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-doped Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-based pellets. **Chemical Engineering Journal**, v. 339, p.61-60, 2018.
- [84] WANG, K. et al. Synthesis of a highly efficient Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ceramic modified with a gluconic acid-based carbon coating for high-temperature CO<sub>2</sub> capture. **Applied Energy**, v. 183, p. 1418-1427, 2016.

- [85] PAN, Y. et al. Fabrication of Lithium Silicates As Highly Efficient High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorbents from SBA-15 Precursor. **Inorganic Chemistry**, v. 56, p. 7821-7834, 2017.
- [86] WANG, K. et al. High-Capacity Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Based CO<sub>2</sub> Sorbents via a Facile Hydration–NaCl Doping Technique. **Energy & Fuels**, v. 31, p. 6257-6265, 2017.
- [87] NAMBO, A. et al. Ultrafast Carbon Dioxide Sorption Kinetics Using Lithium Silicate Nanowires. **Nano Letters**, v. 17, p. 3327-3333, 2017.
- [88] KATO, M. et al. Novel CO<sub>2</sub> Absorbents Using Lithium-Containing Oxide. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 2, p. 467-475, 2005.
- [89] AMORIM, S.M. et al. Lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 388-396, 2016.
- [90] ROMERO-IBARRA, I.C. et al. Microstructural and CO<sub>2</sub> chemisorption analyses of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Effect of surface modification by the ball milling process. **Thermochimica Acta**, v. 567, p. 118-124, 2013.
- [91] VENEGAS, M.J. et al. Kinetic and Reaction Mechanism of CO<sub>2</sub> Sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: Study of the Particle Size Effect. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 2407-2412, 2007.
- [92] PFEIFFER, H. et al. Synthesis of lithium silicates. **Journal of Nuclear Materials**, v. 257, p. 309-317, 1998.
- [93] RODRÍGUEZ-MOSQUEDA, R.; PFEIFFER, H. Thermokinetic Analysis of the CO<sub>2</sub> Chemisorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> by Using Different Gas Flow Rates and Particle Sizes. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 4535-4541, 2010.
- [94] IDA, J.; LIN, Y.S. Mechanism of High-Temperature CO<sub>2</sub> Sorption on Lithium Zirconate. **Environmental Science and Technology**, v. 37, p. 1999-2004, 2003.
- [95] YANG, X. et al. Alkali-Doped Lithium Orthosilicate Sorbents for Carbon Dioxide Capture. **ChemSusChem**, v. 9, p. 2480-2487, 2016.
- [96] BHATTA, L. Lithium Ceramics for High Temperature CO<sub>2</sub> Capture: A Review. **The Journal of CPRI**, v. 10, p. 395-408, 2014.
- [97] ORTIZ-LANDEROS, J. et al. Surfactant-assisted hydrothermal crystallization of nanostructured lithium metasilicate (Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) hollow spheres: II - Textural analysis and CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O sorption evaluation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 2257-2262, 2011.
- [98] AMORIM, S.M. **Captura de CO<sub>2</sub> em Altas Temperaturas Por Meio da Reação de Carbonatação do Ortossilicato de Lítio (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)**. 2012. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- [99] KATO, M. et al. Carbon dioxide absorption by lithium orthosilicate in a wide range of temperature and carbon dioxide concentrations. **Journal of Materials Science Letters**, v. 21, p. 485-487, 2002.

- [100] WANG, K. et al. Enhancement of reactivity in  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -based sorbents from the nano-sized rice husk ash for high-temperature  $\text{CO}_2$  capture. **Energy Conversion and Management**, v. 81, p. 447-454, 2014.
- [101] GAO, N. et al. Enhanced carbon dioxide adsorption performance and kinetic study of K and Al co-doped  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . **Chinese Chemical Letters**, v. 29, p. 482-484, 2017.
- [102] SHAN, S. et al. Impregnation Precipitation Preparation and Kinetic Analysis of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  - Based Sorbents with Fast  $\text{CO}_2$  Adsorption Rate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 6941-6945, 2013.
- [103] HARTMAN, L.; LAGO, R.C. Rapid preparation of fatty acids methyl from lipids, **Laboratory Practice**, v. 22, p. 474-476, 1973.
- [104] PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L. et al. Modification of the thermal dehydroxylation of antigorite by ultrasound treatment. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 82, p. 769-774, 2005.
- [105] VITI, C. Serpentine minerals discrimination by thermal analysis. **American Mineralogist**, v. 95, p. 631-638, 2010.
- [106] RASCHMAN, P. et al. Thermal activation of serpentine prior to acid leaching. **Hydrometallurgy**, v. 139, p. 149-153, 2013.
- [107] HRSAK, D. et al. The decomposition of serpentine by thermal treatment. **Materiali in Tehnologije**, v. 39, p. 225-227, 2005.
- [108] MELLINI, M. et al. Insights into the antigorite structure from Mössbauer and FTIR spectroscopies. **European Journal of Mineralogy**, v. 14, p. 97-104, 2002.
- [109] VITI, C.; MELLINI, M. Contrasting chemical compositions in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy. **European Journal of Mineralogy**, v. 9, p. 585-596, 1997.
- [110] TEATINOS, C. Spectroscopic study of the dehydroxylation process of a sonicated antigorite. **European Journal of Mineralogy**, v. 18, p. 257-264, 2006.
- [111] WUNDER, B. et al. The effect of chrysotile nanotubes on the serpentine-fluid Li-isotopic fractionation. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 159, p. 781-790, 2010.
- [112] KHARAZIHA, M.; FATHI, M.H. Synthesis and characterization of bioactive forsterite nanopowder. **Ceramics International**, v. 35, p. 2449-2454, 2009.
- [113] NAGHIU, M.A. et al. Forsterite Nanopowder: Structural Characterization and Biocompatibility Evaluation. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, p. 628-632, 2013.
- [114] PERRILLAT, J.P. et al. Kinetics of antigorite dehydration: A real-time X-ray diffraction study. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 233, p. 889-913, 2005.
- [115] WARD, J.R. Kinetics of talc dehydroxylation. **Thermochimica Acta**, v. 13, p. 7-14, 1975.
- [116] BRINDLEY, G.W.; ZUSSMAN. A Structural Study of The Thermal Trans- Formation of Serpentine Minerals to Forsterite. **The American Mineralogist**, v. 42, p. 461-474, 1957.
- [117] MIRÓ, E. et al. Catalytic combustion of diesel soot on Co, K supported catalysts, **Catalysis Today**, v. 53, p. 631-638, 1999.

- [118] BALLOTIN, F.C. **Catalisadores heterogêneos básicos para produção de biodiesel baseados na rocha serpentinito**. 2016. Dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Química. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 2016.
- [119] KHAN, N. The origin of the exothermic peak in the thermal decomposition of basic magnesium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 367, p. 321-333, 2001.
- [120] NIEUWOUDT, B.M. et al. Sol-gel route to nanocrystalline lithium metasilicate particles. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 91, p. 1927-1932, 2008.
- [121] ORTIZ-LANDEROS, J. et al. Towards understanding the thermoanalysis of water sorption on lithium orthosilicate ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ), **Thermochimica Acta**, v. 515, p. 73-78, 2011.
- [122] SUTRADHAR, N. et al. Preparation of MgO nano-rods with strong catalytic activity via hydrated basic magnesium carbonates. **Materials Research Bulletin**, v. 46 p. 2163-2167, 2011.
- [123] FUKUDA, Y.; TANABE, K. IR Study of  $\text{CO}_2$  Adsorbed on Mg and CaO. **Bulletin of the Chemical Society Japan**, v. 46, p. 1616-1619, 1973.
- [124] JOVANOVSKI, G.; MAKRESKI, P. Minerals From Macedonia. XXI. Vibrational Spectroscopy as Identificational Tool for Some Phyllosilicate Minerals. **Acta Chimica Slovenica**, v. 55, p. 757-766, 2008.
- [125] KALINKIN, A.M. et al. Makarova, Chemical interaction of calcium oxide and calcium hydroxide with  $\text{CO}_2$  during mechanical activation. **Inorganic Materials**, v. 41, p. 1073-1079, 2005.
- [126] BAUR, W.H.; OHTA, T. The crystal structure of  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}_{10,75}\text{P}_{0,25}\text{O}_4$  and ionic conductivity in tetrahedral structures. **Journal of Solid State Chemistry**.v. 44, p. 50-59, 10982.
- [127] XIANG, M. et al. Preparation of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-xLi}_2\text{O}$  powders and pebbles for advanced tritium breeders. **Ceramics International**, v. 43, p. 2314-2319, 2017.
- [128] SHAN, S. et al. Novel  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -based sorbents from diatomite for high temperature  $\text{CO}_2$  capture. **Ceramics International**, v. 39, p. 5437-5441, 2013.
- [129] HONG, M. et al. Preparation and characterization of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ceramic pebbles by graphite bed method. **Fusion Engineering and Design**, v. 95, p. 72-78, 2015.
- [130] CARELLA, E.;HERNANDEZ, M.T. High lithium content silicates: A comparative study between four routes of synthesis. **Ceramics International**, v. 40, p. 9499-9508, 2014.
- [131] QUDDUS, M.R. et al. Non-isothermal kinetic study of  $\text{CO}_2$  sorption and desorption using a fluidizable  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . **Chemical Engineering Journal**, v. 260, p. 347-356, 2015.
- [132] WANG, Y. et al. Synthesis of the biphasic mixture of  $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$  and its irradiation performance. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 4107-4113, 2016.
- [133] GONG, Y. et al. Fabrication of attractive  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  pebbles with modified powders synthesized via surfactant-assisted hydrothermal method. **Ceramics International**, v. 42, p. 10014-10020, 2016.

- [134] GASPARIK, T.; LITVIN, Y.A. Stability of  $\text{Na}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  and melting relations on the forsterite-jadeite join at pressures up to 22 GPa. **European Journal of Mineralogy**, v. 9, p. 311-326, 1997.
- [135] BAICHA, Z. et al. A critical review on microalgae as an alternative source for bioenergy production: A promising low cost substrate for microbial fuel cells. **Fuel Processing Technology**, v. 154, p. 104-116, 2016
- [136] ISLAM, A. et al. Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 91, p. 131-144, 2013.
- [137] HATTORI, .H. Solid base catalysts: fundamentals and their applications in organic reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 103-109, 2015.
- [138] BORGES, K. A. et al.. Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison. **Energy**, v. 67, p. 569-574, 2014.
- [139] ABDULLAH, S.H.Y.S. et al. A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 70, p. 1040-1051, 2016.
- [140] ARANDA, D.A.G. et al. The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 22, p. 709-716, 2009.
- [141] Chen, C.; K. Chen. Production of Biodiesel from Soybean Oil Using  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  as a Heterogeneous Catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 167-173, 2012.
- [142] DAI, Y.M. et al. Study of the microwave lipid extraction from microalgae for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 250, p. 267-273, 2014.
- [143] CHEN, K.T. et al. Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.44, p. 622-629, 2014. ]
- [144] SHEN, X. et al. Isomerization of hexoses from enzymatic hydrolysate of poplar sawdust using low leaching  $\text{K}_2\text{MgSiO}_4$  catalysts for one-pot synthesis of HMF. **RSC Advances**, v. 5, p. 96990-96996, 2015.
- [145] VIEIRA, S.S. **Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos**. 2011. Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-graduação em Química. Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.
- [146] SHU, Q. et al. Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with  $\text{La}^{3+}$ . **Catalysis Communications**, v. 8, p. 2159-2165, 2017.
- [147] YU, X. et al. Transesterification of Pistacia chinensis oil for biodiesel catalyzed by  $\text{CaO}-\text{CeO}_2$  mixed oxides. **Fuel**, v. 90, p. 1868-1874, 2011.
- [148] KOH, M.Y. et al. A review of biodiesel production from Jatropha curcas L. oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 2240-2251, 2011.
- [149] NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. et al. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 276, p. 24-33, 2007.

- [150] DANG, T.H. et al. Optimization of biodiesel production from transesterification of triolein using zeolite LTA catalysts synthesized from kaolin clay. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 79, p. 14–22, 2017.
- [151] BABAJIDE, O. et al. F. Ameer, Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 190, p. 54-60, 2012.
- [152] Abreu,. W. C. et al. Strontium and Nickel Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Macaw Oil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 319-327, 2017.
- [153] MENDONÇA, D.R. **Emprego da argila montmorillonita como catalisador para a síntese de biodiesel de sebo bovino**, 2013. Tese de Doutorado - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.
- [154] Dabdoub, M.J. et al. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v32, p. 776-792, 2009.
- [155] RAGAINI, F.; CENINI, S. Mechanistic studies of palladium-catalysed carbonylation reactions of nitro compounds to isocyanates, carbamates and ureas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 109, p. 1-25, 1996.
- [156] SCHUCHARDT, U. et al. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, p. 199-210, 1998.
- [157] CHEN, Y. et al. In situ spectroscopy studies of CO<sub>2</sub> adsorption in a dually functionalized microporous metal–organic framework. **Journal of Materials Chemistry A**, v.3, p. 4945-4953, 2015.
- [158] MORENO, E.L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538-542, 2009.
- [159] Cordeiro, C.S.; et al.. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, p. 477-486, 2011.
- [160] Seggiani, M. et al. High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 5, p. 741-748, 2011.
- [161] WANG, K. et al. . High temperature capture of CO<sub>2</sub> on lithium-based sorbents from rice husk ash. **Journal Hazardous Materials**, v. 189, p. 301-307, 2011.
- [162] PANNOCCHIA, G. et al. Experimental and Modeling Studies on High-Temperature Capture of CO<sub>2</sub> Using Lithium Zirconate Based Sorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, p. 6696-6706, 2007.
- [163] KUMAR, S.; SAXENA, S.K. A comparative study of CO<sub>2</sub> sorption properties for different oxides. **Materials for Renewable and Sustainable Energy**, v. 3, p. 1-15 2014.
- [164] ELVIRA, G.B. et al. MgO-based adsorbents for CO<sub>2</sub> adsorption: Influence of structural and textural properties on the CO<sub>2</sub> adsorption performance. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 57, p. 418-428, 2016.
- [165] HAN, S.J. et al. Elevated temperature CO<sub>2</sub> capture on nano-structured MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel: Effect of Mg/Al molar ratio. **Chemical Engineering Journal**, v. 242, p. 357-363, 2014.

- [166] SANNA, A. et al. Fly Ash Derived Lithium Silicate for in-situ Pre-combustion CO<sub>2</sub> Capture. **Energy Procedia**, v. 114, p. 2401-2404, 2017.
- [167] ZHOU, Z. et al. Molten K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - promoted high-performance Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents at low CO<sub>2</sub> concentrations. **Thermochimica Acta**, v. 655, p. 284-291, 2017.
- [168] WANG, K. et al. Molten sodium-fluoride-promoted high-performance Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> -based CO<sub>2</sub> sorbents at low CO<sub>2</sub> concentrations. **Applied Energy**, v. 204, p. 403-412, 2017.
- [169] TANG, T. et al. Synthesis and characterization of lithium silicate powders. **Fusion Engineering and Design**, v. 84, p. 2124-2130, 2009.
- [170] XIANG, M. et al. Three alternative raw materials for improving the performances of Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> pebbles. **Fusion Engineering and Design**, v. 102, p. 1–7, 2016.
- [171] TANG, T. et al. Synthesis and characterization of lithium silicate powders, **Fusion Engineering and Design**, v. 84, p. 2124-2130, 2009.
- [172] BRETADO, M.E. et al. A new synthesis route to Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> as CO<sub>2</sub> catalytic/sorbent. **Catalysis Today**, v. 107, p. 863-867, 2005.
- [173] WANG, K. et al. Development of metallic element-stabilized Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents for cyclic CO<sub>2</sub> capture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 4224-4232, 2017.
- [174] OLIVARES-MARÍN, M. et al. Novel lithium-based sorbents from fly ashes for CO<sub>2</sub> capture at high temperatures. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 4, p. 623-629, 2010.
- [175] SEGGIANI, M. et al. Alkali promoted lithium orthosilicate for CO<sub>2</sub> capture at high temperature and low concentration. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 25-31, 2013.
- [176] SEGGIANI, M. et al. High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v.5, p. 741-748, 2011.
- [177] ZHOU, Z. et al. Molten K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - promoted high-performance Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> sorbents at low CO<sub>2</sub> concentrations. **Thermochimica Acta**, v. 655, p. 284-291, 2017.
- [178] QI, Z. et al. Analysis of CO<sub>2</sub> sorption/desorption kinetic behaviors and reaction mechanisms on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. **AIChE Journal**, 59 (2013) 901–911. doi:10.1002/aic.13861.
- [179] TORKKELI, A. **Droplet microfluidics on a planar surface**. 2003. Doctoral Thesis - Department of Electrical Engineering. Helsinki University of Technology (Finland), Espoo, 2003.
- [180] AFRAVAMI, M. Kinetics of phase change. I: General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, 1939.
- [181] EROFEEV, B.V. Generalized equation of chemical kinetics and its application in reaction involving solids. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, v. 52, p. 511, 1946.
- [182] NG, W. Thermal decomposition in the solid state. **Australian Journal of Chemistry**, v. 28, p. 1169-1178, 1975.



- [183] FERREIRA, B.D.L. et al. Kinetic study of anti-HIV drugs by thermal decomposition analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, p. 577-585, 2017.
- [184] SEBASTIÃO, R.C.O. et al. Competition between kinetic models in thermal decomposition: Analysis by artificial neural network. **Thermochimica Acta**, v. 412, p. 1070-111, 2004.
- [185] SEBASTIÃO, R.C.O. et al. Artificial Neural Network Applied To Solid State Thermal Decomposition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 74, p. 811-818, 2003.
- [186] BROWN, V.M. et al. Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1350, p. 1-9, 2014.
- [187] DRAGE, T.C. et al. Impregnation Precipitation Preparation and Kinetic Analysis of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  - Based Sorbents with Fast  $\text{CO}_2$  Adsorption Rate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 6941-6945, 2013.